

Thèse de l'Université de Lyon

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

Ecole Doctorale : Matériaux
Spécialité : Physique des Matériaux

par

Ahram EL AKRA

**Croissance de boîtes quantiques In(Ga)As sur substrats
de silicium et de SOI pour la réalisation d'émetteurs de
lumière.**

Directeurs de Thèse : **Mr Hervé DUMONT**
 Mme Catherine BRU-CHEVALLIER

Soutenue le 11/12/2012 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs :	Isabelle BERBEZIER Slimane LOUALICHE	Directeur de recherche CNRS Professeur
Examineurs:	Eric TOURNIÉ Gilles PATRIARCHE Michel GENDRY	Professeur Directeur de recherche CNRS Directeur de recherche CNRS
Co-Directeurs: de Thèse	Hervé DUMONT Catherine BRU-CHEVALLIER	Maître de conférences Directeur de recherche CNRS

Cette thèse porte sur l'étude de la croissance auto-organisée de boîtes quantiques d'In(Ga)As sur substrat de silicium visant à l'intégration monolithique d'un émetteur de lumière sur silicium à base d'un matériau semiconducteur III-V.

Le développement d'un tel système se heurte à deux verrous majeurs : le premier provient d'un très fort désaccord de maille qui rend difficile l'élaboration de boîtes quantiques d'In(Ga)As sur Si présentant de bonnes qualités structurales et optiques, et le second provient de la nature électronique de l'interface entre In(Ga)As et le Si dont il est prédit qu'elle est de type II et donc peu efficace pour l'émission de lumière.

L'approche que nous avons proposée consiste à insérer des BQs d'In(Ga)As dans un puits quantique de silicium dans SiO₂, fabriqué sur un substrat SOI. Les effets attendus de confinement quantique dans le puits de Si favoriseraient une interface In(Ga)As/Si de type I.

D'un point de vue expérimental, nous avons donc étudié l'influence de différents paramètres de croissance (température de croissance, rapport V/III, quantité d'In(Ga)As déposé, teneur en indium des boîtes quantiques ...) sur le mode de croissance et sur les propriétés structurales et optiques des BQs d'In(Ga)As épitaxiées sur substrat de Si(001). Nous avons proposé une interprétation des phénomènes microscopiques qui régissent la formation des boîtes quantiques d'In(Ga)As sur Si en fonction de la teneur en indium. Nous avons aussi montré qu'il est possible de fabriquer des boîtes quantiques d'In_{0,4}Ga_{0,6}As sur Si ne présentant pas de défauts structuraux liés à la relaxation plastique.

La luminescence attendue des boîtes quantiques n'a pas pu être obtenue, probablement en raison de deux conditions requises mais antagonistes: la fabrication de boîtes quantiques de très haute qualité structurale (possible uniquement pour de l'In(Ga)As avec une teneur en In inférieure à 50%) et un alignement de bandes à l'interface BQs In(Ga)As/Si de type I (possible théoriquement pour une teneur en In supérieure ou égale à 70%).

Ce travail a permis d'enrichir la connaissance et le savoir-faire concernant l'élaboration de boîtes quantiques d'In(Ga)As sur substrat de Si(001) et l'encapsulation de ces boîtes quantiques par du silicium dans un réacteur d'épitaxie par jets moléculaires III-V.

This thesis focuses on the study of the self-organized growth of In(Ga)As quantum dots (QDs) on a silicon substrate. The purpose of this work is to pave the way for a monolithic integration of III-V semiconductor-based light emitter on silicon.

One of the big challenges of this project is to overcome the high lattice mismatch between InGaAs and Si which can induce structural defects in the QDs. Another key challenge comes from the expected type II In(Ga)As/Si interface that is detrimental for efficient light emission.

In order to solve the "interface type" issue, we suggested to insert the In(Ga)As QD plane inside a thin silicon layer grown on a SOI substrate. Confinement effects of the Si/SiO₂ quantum well are expected to raise the X-valley of the Si conduction band above the Γ -valley, leading to a type I interface in both direct and reciprocal space.

The influence of different parameters (such as the amount of deposited In(Ga)As, the growth temperature, the V/III ratio and the gallium content...) on the growth mode and on the structural and optical properties of the In(Ga)As QDs grown on Si(001) are experimentally studied. We propose an interpretation of the microscopic phenomena governing the formation of the QDs as a function of gallium content. We finally show the possibility of making In_{0,4}Ga_{0,6}As QDs on Si(001) substrates, these QDs being free of 'plastic relaxation'-related structural defects.

The expected luminescence from the QDs was not obtained probably due to two incompatible conditions: the first, required for growing high structural quality QDs (possible only for In(Ga)As containing less than 50% of In) and the second, essential for maintaining a type I interface band alignment (theoretically possible for an In content greater than 50%).

This work is contributing to the understanding of In(Ga)As QDs growth on Si(001) substrates and to the know-how of capping such QDs with silicon inside a III-V molecular beam epitaxy reactor.

I was born not knowing and have had only a little time to change that here and there.

Richard P. Feynman

*à mes parents
à mes sœurs et à mon frère
à mes nièces et neveux
à mes amis*

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon), dirigé durant cette période par Monsieur Guy Hollinger puis par Madame Catherine Bru-Chevallier, que je remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis d'accomplir ce travail.

A Catherine Bru-chevallier, à Hervé Dumont, mes directeurs de thèse, ainsi qu'à Michel Gendry, responsable de l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance pour m'avoir encadré durant ces quatre années et pour m'avoir communiqué leur passion pour la recherche, leur savoir-faire et leur rigueur scientifique.

Le jury de cette thèse a été présidé par Monsieur Eric Tournié (Professeur de l'Institut d'Electronique du Sud), que je remercie chaleureusement pour avoir accepté cette charge. Je remercie l'ensemble des membres du jury : Madame Isabelle Berbezier, (Directeur de recherche CNRS à IM2NP) et Monsieur Slimane Loualiche, (Professeur de l'INSA Rennes) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail en qualité de rapporteur. Monsieur Gilles Patriarche, (Directeur de recherche au LPN) et Michel Gendry pour avoir participer à ce jury de thèse en tant qu'examineur.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Philippe Regreny, David Pelloux-Gervais, Bruno Canut, Georges Bremond, Nicolas Chauvin et Guillaume Saint-Girons pour les discussions, pour les conseils fructueux et pour leur aide précieuse qui ont contribué au bon déroulement de ce projet.

Je remercie Bruno Masenelli pour m'avoir accueilli dans l'équipe Spectroscopie et Nanomatériaux, mais aussi et surtout pour sa gentillesse.

J'adresse tous mes remerciements à Claude Botella et à Jean-Baptiste Goure pour avoir veiller sur le bon fonctionnement du réacteur d'épitaxie. Je remercie aussi Yves Robach et Aziz Benamrouche pour les caractérisations AFM (Atomic Force Microscopy) qui ont été essentielles à mon travail. Je tiens également à remercier Joëlle Grégoire, Robert Perrin, Khalid Ayadi, et Philippe Girard pour l'assistance technique qu'ils ont apportée lors de mon travail sur le site INSA.

Mes sincères remerciements vont également à toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de ce projet :

- Monsieur Gilles Patriarches du LPN Marcoussis pour la caractérisation des échantillons en microscopie électronique en transmission et pour les belles images qui ont été obtenues !
- Monsieur Jacky Even et Monsieur Jean-Marc Jancu du laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes pour les calculs et les simulations très poussées qui ont permis de mieux comprendre la nature du système étudié.
- Monsieur Vincent Calvo du laboratoire SINAPS (CEA-Grenoble) pour la réalisation des substrats de SOI aminci.

Un grand merci à Patricia Dufaut, Sylvie Goncalves, Martine Verdenelli, Nicole Durand et Thérèse Martin pour avoir rendu simples les démarches administratives (initialement trop compliquées).

Cela a été un plaisir de côtoyer pendant cette thèse des personnes comme Frederic Boudaa, Vladimir Lysenko, Bertrand Vilquin, Abel Sibai, José Penuelas, Alexandre Danescu, Alexandra Appostoluk et Jean-Marie Bluet.

Merci pour les doctorants passés et présents (Khalid, Jun, Gang, Bechir, Raouf, David, Sylvain, Azza, Djawhar, J.B, Benoit, Yuri, Helmi, Lamis, ...), pour avoir su faire régner une ambiance chaleureuse.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à mes anciens encadrants (Bruno Daudin et Bruno Gayral de l'INAC au CEA-Grenoble) et aux enseignants (Michel Pugnet, Mehdi Rouhani-Djafari, Sami Dib, Pierre Ghaouch et Georges Lahoud) qui m'ont fait aimer la science et m'ont fait parvenir jusque-là.

J'ai bien sûr une pensée toute particulière pour Nasrine Hawili avec qui j'ai partagé deux années de ma vie de doctorant. J'ai aussi une pensée particulière pour Raouf El Sheikh qui m'a accueilli quelques semaines durant ma rédaction et pour Abbas Sabraoui avec qui je discutai tous les jours de sujets physiques, politiques et autres...

A mon cher cousin Nady, merci de m'avoir accueilli et soutenu pendant ces derniers mois, nous avons ensemble réussi à transformer cette période difficile en des moments inoubliables.

Enfin, je tiens à dédier ce travail à ma famille et à mes amis. Je les remercie pour leur soutien et leur encouragement durant toutes ces années.

Sommaire

Sommaire.....	7
Introduction générale	9
Chapitre I : Vers l'intégration des semiconducteurs III-V sur silicium pour l'émission de lumière	11
I.1 Introduction	13
I.2 Nature de l'interface III-V/Si et discontinuité des bandes électroniques	13
I.2.A Propriétés du silicium	13
I.2.B Propriétés de l'InGaAs	15
I.2.C Hétérostructures InGaAs/Si	16
I.2.D Modélisation de la structure de bandes du système $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As/Si/SiO}_2$	21
I.3 Défis matériau	30
I.3.A Désaccord de paramètre de maille.....	30
I.3.B Parois d'inversion (ou parois d'anti-phase).....	31
I.3.C Incompatibilité thermique.....	32
I.3.D Encapsulation des III-V	33
I.4 Etat de l'art de l'intégration des SCs III-V sur Si	34
I.4.A Epitaxie directe	34
I.4.B Emploi de couche tampon.	38
I.4.C Techniques de collage	40
I.5 Objectif de la Thèse.....	41
I.5.A Choix des BQs	42
I.5.B Choix du démonstrateur	43
I.5.C Etapes de réalisation et travail de thèse	43
Chapitre II : Boîtes quantiques III-V par EJM (ou MBE)	47
II.1 Introduction	49
II.2 La fabrication des boîtes quantiques	49
II.3 Principe de la croissance épitaxiale	50
II.3.A Cinétique de la croissance	52
II.3.B Approche thermodynamique	56
II.4 Techniques expérimentales.....	61
II.4.A L'épitaxie par jets moléculaires.....	61
II.4.B Principe de la diffraction RHEED	64
II.5 Etat de l'art sur la croissance des BQs d'In(Ga)As/Si	68
Chapitre III : Résultats expérimentaux sur la croissance des boîtes quantiques d'In(Ga)As sur substrat de silicium.....	73
III.1 Introduction.....	75
III.2 Préparation de surface de silicium.....	75

III.2.A	Méthode RCA de préparation du Si pour la microélectronique	76
III.2.B	Etude de méthodes de préparation simplifiée	77
III.2.C	Etude du traitement adapté au SOI aminci	81
III.3	Etude de la croissance des îlots d'In(Ga)As sur substrat de Si(001).....	84
III.3.A	Influence de la quantité d'In(Ga)As déposée	84
III.3.B	Influence de la température de croissance	89
III.3.C	Influence du rapport V/III.....	93
III.3.D	Etude de la relaxation des contraintes	96
III.3.E	Caractérisation structurale des îlots d'InAs/Si et d'In _{1-x} Ga _x As/Si par TEM.....	99
III.4	Discussion et conclusion	107
Chapitre IV : Encapsulation et spectroscopie optique		111
IV.1	Introduction.....	113
IV.2	Encapsulation in-situ des BQs In(Ga)As par du silicium	113
IV.2.A	Mise en œuvre de l'évaporation du silicium au canon à électrons	113
IV.2.B	Encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du silicium.....	116
IV.3	Caractérisation optique des boîtes d'In(Ga)As.....	123
IV.3.A	L'état des lieux au démarrage de la thèse	123
IV.3.B	Etude de la photoluminescence des structures à BQs d'In(Ga)As/Si.....	130
IV.3.C	Etude du photocourant dans les structures à BQs d'In(Ga)As/Si.....	137
IV.4	Conclusion	142
Conclusion générale.....		145
Perspectives		148
Références.....		149

Introduction générale

De nos jours, l'industrie de la microélectronique basée sur le silicium (Si) a atteint sa maturité. Pour faire progresser le domaine, l'apport de nouvelles fonctionnalités au silicium semble être incontournable.

Dans ce contexte, les semi-conducteurs III-V (GaAs, InAs, InP) présentent des propriétés électroniques et optoélectroniques qui leurs confèrent des avantages décisifs par rapport au Si : une forte mobilité des porteurs de charge, une structure de bandes électroniques à gap direct et donc avec des temps de recombinaisons très courts, des forces d'oscillateur élevées et un rendement d'absorption et d'émission de lumière important. Malheureusement, les substrats III-V sont couteux, fragiles et de taille limitée. Ainsi, l'intégration des semi-conducteurs III-V sur substrat de silicium constituerait un avantage économique évident et permettrait des applications dans le domaine actuellement très étudié de la « photonique sur silicium ».

La réalisation de dispositifs optoélectroniques sur silicium a fait l'objet d'études intenses dès les années 70. Différentes approches ont été considérées pour la fabrication d'émetteurs et de détecteurs de lumière notamment par intégration hétérogène faisant intervenir le report (par collage) des semi-conducteurs III-V sur du Si [1-3] ou par intégration monolithique. L'intégration monolithique consiste à faire croître par épitaxie des semi-conducteurs III-V directement sur des substrats de Si [4-6].

C'est dans le cadre de l'intégration monolithique que s'inscrit le projet BIQUINIS (Boîtes quantiques d'In(Ga)As insérées dans une matrice de Silicium) dont l'objectif est d'ouvrir la voie au développement d'une filière optoélectronique à base de boîtes quantiques (BQs) de semi-conducteurs III-V intégrées de façon monolithique sur Si.

Le développement d'un tel système se heurte à deux verrous majeurs : le premier provient de la difficulté de l'élaboration de l'In(Ga)As sur du Si avec de bonnes qualités structurales, et le second dérive de la nature probable de type II de l'interface In(Ga)As/Si. Ce sont à ces verrous que ce travail de thèse a été consacré.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre nous expliquons d'abord le problème lié à la nature électronique de l'interface In(Ga)As/Si et nous présentons les différentes simulations conduites par nos collègues du laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes. Nous détaillerons ensuite les défis et l'état de l'art de l'intégration des semi-conducteurs III-V sur silicium. À la fin du chapitre, nous précisons les objectifs du travail de cette thèse.

Le chapitre II sera consacré à la croissance épitaxiale. Nous présentons les différentes techniques d'élaboration des boîtes quantiques, les principes de la croissance épitaxiale et de la technique de l'épitaxie par jets moléculaires. Nous terminons le chapitre par une présentation de l'état de l'art de la croissance des BQs dans le système In(Ga)As/Si.

Le chapitre III contient la partie du travail expérimental concernant la croissance des BQs d'In(Ga)As sur Si. Les méthodes de préparation de surface adaptée pour les substrats de Si massifs et de SOI amincis sont d'abord présentées. Les résultats sur l'étude de la croissance de l'InAs et de l'In(Ga)As en fonction des différents paramètres de croissance sont ensuite détaillés ainsi que l'étude des propriétés structurales des échantillons par microscopie TEM et diffraction RHEED.

Le dernier chapitre concerne l'encapsulation in-situ des BQs d'In(Ga)As par une couche de Si dans le réacteur III-V. Les propriétés de photoluminescence des BQs et des mesures de photocourant réalisées sur des BQs encapsulées par du Si sont enfin présentées.

Chapitre I: Vers l'intégration des semiconducteurs III-V sur silicium pour l'émission de lumière

I.1	Introduction	13
I.2	Nature de l'interface III-V/Si et discontinuité des bandes électroniques	13
I.2.A	Propriétés du silicium.....	13
I.2.A.a	Propriétés structurales.....	13
I.2.A.b	Propriétés électroniques.....	14
I.2.B	Propriétés de l'InGaAs.....	15
I.2.B.a	Propriétés structurales.....	15
I.2.B.b	Propriétés électroniques.....	16
I.2.C	Hétérostructures InGaAs/Si	16
I.2.C.a	Type d'alignement aux interfaces.....	17
I.2.C.b	Modèle d'Anderson	18
I.2.C.c	Modèle de Van de Walle et Martin.	20
I.2.D	Modélisation de la structure de bandes du système $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As/Si/SiO}_2$.....	21
I.2.D.a	Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
I.2.D.b	Méthode k.p	24
I.2.D.c	Méthode des liaisons fortes	24
I.2.D.d	Méthode hybride.....	29
I.3	Défis matériau.....	30
I.3.A	Désaccord de paramètre de maille	30
I.3.B	Parois d'inversion (ou parois d'anti-phase)	31
I.3.C	Incompatibilité thermique	32
I.3.D	Encapsulation des III-V	33
I.4	Etat de l'art de l'intégration des SCs III-V sur Si	34
I.4.A	Epitaxie directe	34
I.4.A.a	Nanostructures III-V.....	34
I.4.A.b	Substrats désorientés	35
I.4.A.c	Recuits	36
I.4.A.d	Structuration du substrat.....	37
I.4.B	Emploi de couche tampon.	38
I.4.B.a	Super-réseaux	38
I.4.B.b	Pseudo substrat Ge/Si.....	38
I.4.B.c	Substrat de GOI	39
I.4.B.d	Oxyde perovskite sur Si.....	39

I.4.C	Techniques de collage	40
I.4.C.a	Collage direct.....	40
I.4.C.b	Le collage par couche intermédiaire.....	40
I.5	Objectif de la Thèse.....	41
I.5.A	Choix des BQs	42
I.5.B	Choix du démonstrateur	43
I.5.C	Etapes de réalisation et travail de thèse.....	43

I.1 Introduction

L'objectif du projet BIQUINIS est d'ouvrir la voie au développement d'une filière optoélectronique à base de boîtes quantiques d'In(Ga)As insérées dans une matrice de silicium (Si).

Une des limitations possibles à un tel développement provient de la nature électronique de l'interface In(Ga)As/Si. La littérature présente peu de résultats et encore des incertitudes sur la nature de cette interface [7, 8]. Nous débutons donc ce premier chapitre par présenter les propriétés des matériaux concernés ainsi que les résultats des simulations numériques en tenant compte des spécificités engendrées par l'insertion d'un semi-conducteur (SC) III-V à gap direct dans une matrice de Si à gap indirect.

Nous poursuivons le chapitre en expliquant les difficultés de l'élaboration des SCs III-V sur un substrat de Si, autre défi majeur du projet BIQUINIS. L'état de l'art de l'intégration des SCs III-V sur Si sera ensuite exposé. Nous terminerons le chapitre en montrant la solution que nous avons proposés pour contourner à la fois les problèmes de la nature possible de l'interface et de la difficulté d'élaboration des SCs III-V sur Si.

I.2 Nature de l'interface III-V/Si et discontinuité des bandes électroniques

Qu'elle soit hétérogène ou monolithique, l'intégration des SCs III-V sur Si est très étudiée pour contourner les limitations optoélectroniques du Si. Dans la majorité des cas, l'intégration repose sur la fabrication de structures entièrement en III-V reportée ensuite sur le Si. Dans cette configuration, par rapport à la fabrication du dispositif, le Si ne sert que de support mécanique.

Par ailleurs, des études ont été menées sur d'autres architectures où le Si constitue une partie active du dispositif. Dans ce dernier cas, l'étude de l'interface III-V/Si devient essentielle pour évaluer les propriétés finales du dispositif.

La structure proposée dans le cadre du projet BIQUINIS fait intervenir, au moins, une interface $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}$, d'où la nécessité d'une étude approfondie des propriétés de cette interface.

Pour cela, je présenterai dans la suite : les propriétés des matériaux $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ et Si séparément, les méthodes utilisées pour prédire les propriétés électroniques de leur interface ainsi que les résultats obtenus par simulation numérique.

I.2.A Propriétés du silicium

I.2.A.a Propriétés structurales

Le silicium est le SC le plus utilisé dans l'industrie, principalement à cause de son faible coût de

fabrication et surtout des propriétés de son oxyde naturel et de la qualité électronique de l'interface qu'il forme avec le Si. Sur le marché standard de la microélectronique, le Si se trouve sous forme de wafers de tailles variées (25-450 mm) issues de lingots fabriqués suivant la méthode de tirage « Czochralski ».

Le Si cristallise sous la forme diamant qui peut être décrite comme étant formée de deux structures cubiques à faces centrées (c.f.c.) décalées d'une translation $a/4$, $a/4$, $a/4$ suivant la diagonale du cube de côté a . La maille élémentaire du Si est présentée dans la figure I.2.1a. L'arête du cube est le paramètre de maille $a=5,431 \text{ \AA}$. Le Si est mécaniquement robuste avec un module de Young de $5,8.10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}$ [9].

Chimiquement le Si est très stable. A l'air et à température ambiante, l'oxyde naturel SiO_2 se forme sur une épaisseur voisine de 2 nm. Habituellement une oxydation thermique ou un dépôt de silice est pratiqué pour protéger le Si. Il faut noter que la forte adhésion de l'interface SiO_2/Si et l'isolation électrique remarquable de la silice ont permis le développement de la technologie CMOS. Ceci représente un avantage majeur de la filière Si comparée à celles des SCs III-V.

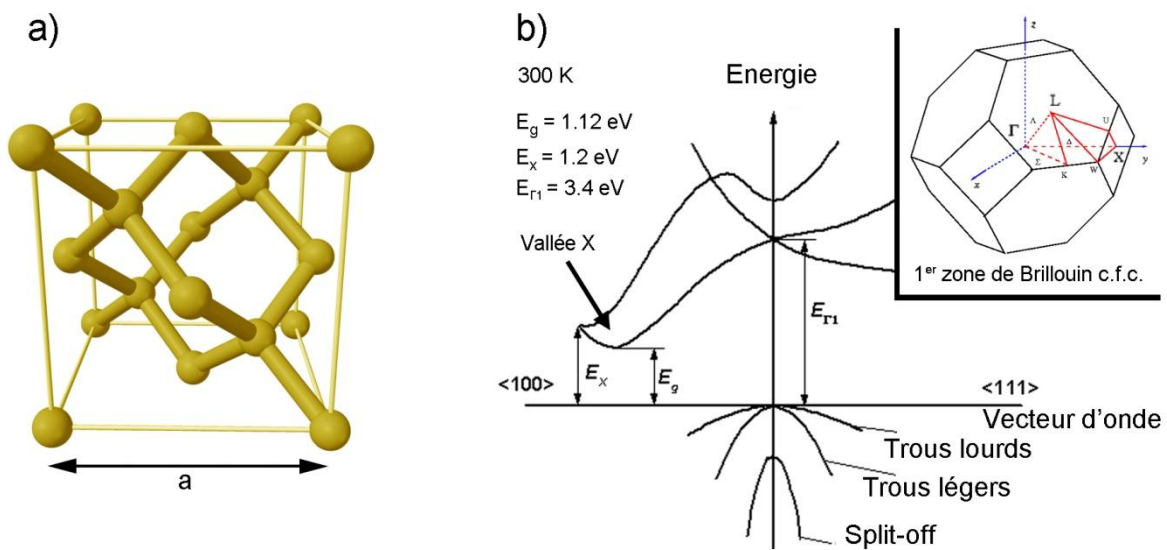


Figure I.2.1: Maille élémentaire (a) et structure de bandes électroniques (b) du Si [9].

I.2.A.b Propriétés électroniques

La périodicité du cristal mène à une distribution des états électroniques disponibles sous forme de bande. La figure I.2.1b présente la structure de bandes électroniques du Si. L'énergie est tracée en fonction du moment cristallin suivant des directions remarquables $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. Nous voyons que le minimum absolu de la bande de conduction ne se trouve pas au-dessus du maximum de la bande de valence mais décalé dans les directions $\langle 100 \rangle$: à ce minimum est associée la vallée X. Le silicium est donc un SC à gap indirect, ce qui signifie qu'une émission d'un photon par désexcitation d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence est toujours

accompagnée d'une perte en énergie sous forme de phonon. Le silicium est donc un mauvais émetteur de lumière : les durées de vie radiative des électrons dans le Si sont 1000 fois plus longues que dans le cas des SCs III-V à gap direct.

I.2.B Propriétés de l'InGaAs

I.2.B.a Propriétés structurales

L'InAs et le GaAs cristallisent dans la structure Zinc-Blende qui est semblable à la structure diamant du Si, la différence étant que l'un des deux sous réseaux c.f.c. est formé par les atomes d'éléments III et l'autre par les atomes d'éléments V.

Les liaisons entre les atomes III et les atomes V sont essentiellement de nature covalente (donc faiblement ionique) et les orbitales sont hybridées de type sp^3 [10]. L'alliage ternaire $In_{1-x}Ga_xAs$ est réalisé par substitution aléatoire des atomes III (In et Ga) à l'intérieur du sous réseau d'éléments III. Ainsi la formation d'un tel alliage conserve la structure cristalline initiale Zinc-Blende.

La figure I.2.2 montre l'évolution de l'énergie de gap et du paramètre de maille des SCs III-V en fonction de leur composition (courbe pleine). Le paramètre de maille de l' $In_{1-x}Ga_xAs$ varie linéairement en fonction de x suivant la loi de Vegard qui s'écrit dans notre cas (entre InAs et GaAs) : $a(\text{\AA}) = 6,0583 - 0,405x$. Dans le tableau I.2.1, nous retrouvons les valeurs de gap et du paramètre de maille pour différentes compositions $In_{1-x}Ga_xAs$ à 300K. Les désaccords de maille avec le silicium en fonction de x sont aussi rappelés.

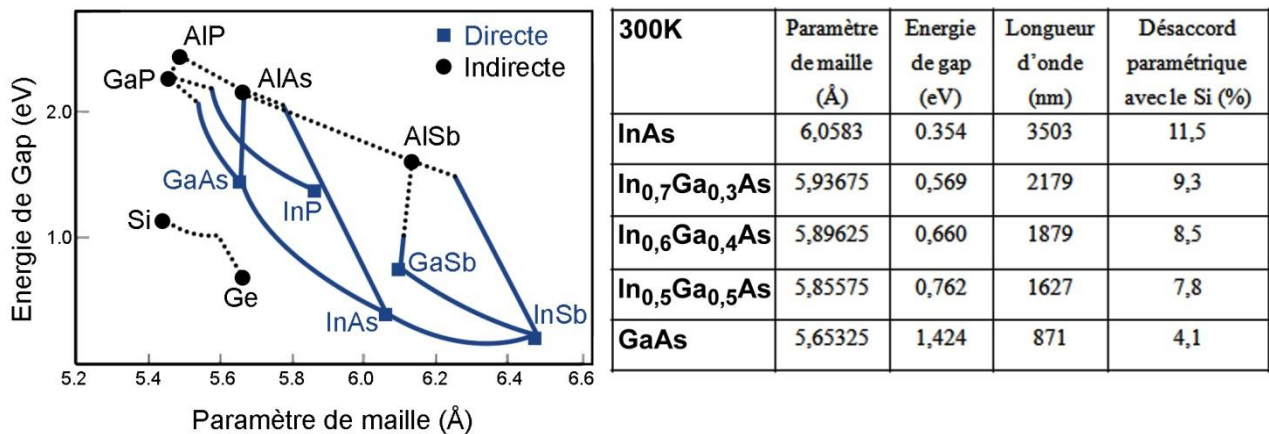


Figure I.2.2 : Energie de gap de différents SCs en fonction de leurs paramètres de maille a .
Tableau I.2.1 : a , E_g et λ pour différentes compositions $In_{1-x}Ga_xAs$ à 300K.

I.2.B.b Propriétés électroniques

La figure I.2.3 représente une maille élémentaire et la structure de bandes d'un alliage InGaAs. A la position Γ ($K=0$) sont placés les extrema absolus des bandes de valence et de conduction. Ainsi, l'InGaAs est un SC à gap direct. Dans ce matériau, les transitions entre bandes de valence et de conduction sont le plus souvent radiatives et donc bien adaptées pour l'émission de lumière.

On peut remarquer sur la figure I.2.2 que l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ est le candidat à gap direct le plus intéressant pour l'intégration sur Si : alliage III-V dont le gap peut être inférieur à celui du Si et dont le paramètre de maille est le plus proche de celui du Si. La bande interdite de l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ non contraint suit une dépendance parabolique avec x suivant la relation : $E_g(x)=A+B.x-C.x.(1-x)$. Nous trouvons dans la littérature plusieurs valeurs très proches de A, B et C calculées à l'aide des gaps de l'InAs, du GaAs et d'un ternaire connu. Je donne à titre d'exemple [9, 11]:

$$E_g^{4K}(x) = 0.418 + 1,0997x - 0,5212x.(1-x) \quad \parallel \quad E_g^{300K}(x) = 0.354 + 1,0665x - 0,5017x.(1-x)$$

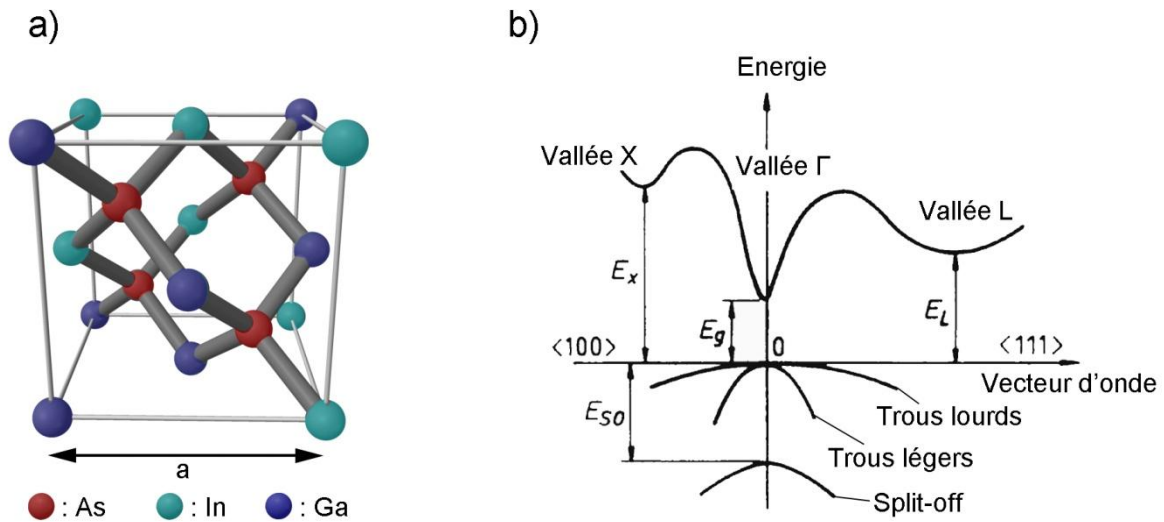


Figure I.2.3 : Maille élémentaire (a) et structure de bandes électroniques (b) de l'InGaAs [9].

I.2.C Hétérostructures InGaAs/Si

La fabrication de dispositifs électroniques très variés (transistor à effet de champs, transistor bipolaire, diode électroluminescente et laser) repose sur la création d'une structure de deux ou plusieurs SCs différents (à gap différent). Nous parlons alors d'hétérostructures semiconductrices. En général, l'élaboration d'une hétérostructure se fait par croissance continue d'un SC sur l'autre par des techniques de croissance en couches minces comme l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) ou le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour chemical vapor deposition) [12]. La différence d'énergie de gap entre les deux matériaux se traduit par une discontinuité, aux interfaces, des bandes de conduction et de valence.

I.2.C.a Type d'alignement aux interfaces

Les hétérostructures peuvent être formellement classées en fonction de la manière dont les bandes s'alignent à l'interface. La figure I.2.4 représente les 3 types d'alignements possibles:

- Interface de type I : dans l'interface de type I, la bande interdite du SC à grand gap englobe complètement la bande interdite de celui à petit gap. Le matériau 1 représente un puits de potentiel pour les électrons et les trous alors que le matériau 2 fait office de barrière. Par conséquent, les porteurs de charges excités, migrent vers le matériau à petit gap et y sont confinés. L'interface de type I est la plus recherchée pour la fabrication d'émetteurs de haute efficacité. Les hétérostructures GaAs/Al_{1-x}Ga_xAs sont un exemple d'un tel alignement.
- Interface de type II : quand les discontinuités des bandes de conduction et de valence vont dans le même sens, l'interface est de type II. Sur la figure I.2.4b, le matériau 1 représente un puits de potentiel pour les électrons et une barrière pour les trous et, le matériau 2 l'inverse. Ainsi les électrons et les trous sont séparés dans l'espace réel. L'interface de type II est exploitée pour la fabrication des détecteurs. Les systèmes In_{1-x}Ga_xAs/In₅₃Ga₄₇As et In_{1-x}Ga_xAs/GaAs_{1-y}Sb_y présentent un alignement de type II pour une large plage de composition (x et y).
- Interface de type III : l'interface de type III est un cas extrême de celle de type II. Un exemple d'interface type III est celle engendrée par le couple InAs/GaSb. Ce genre d'interface présente peu d'applications pratiques.

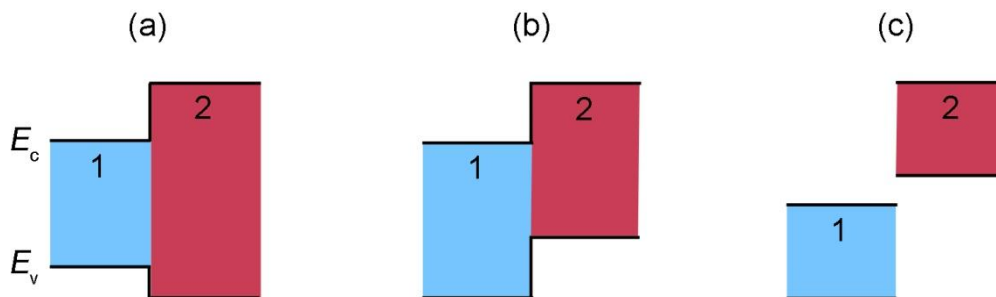


Figure I.2.4 : Diagrammes représentant les trois types d'offset de bandes: type I (a), type II (b) et type III (c).

Dans le cas qui nous intéresse particulièrement, à savoir InGaAs/Si, un schéma simplifié de la structure de bandes et des discontinuités de bandes est représenté dans la figure I.2.5.

Plusieurs cas peuvent se présenter que l'on peut regrouper en deux parties :

- Cas non favorable à l'émission de lumière :

Dans le cas 1, les électrons sont confinés dans la vallée X du Si alors que les trous sont confinés à $K=0$ correspondant au centre de la vallée Γ de l'InGaAs. L'interface est donc de type II non

seulement dans l'espace direct mais aussi dans l'espace réciproque et l'émission dans ce cas est de loin la moins favorable.

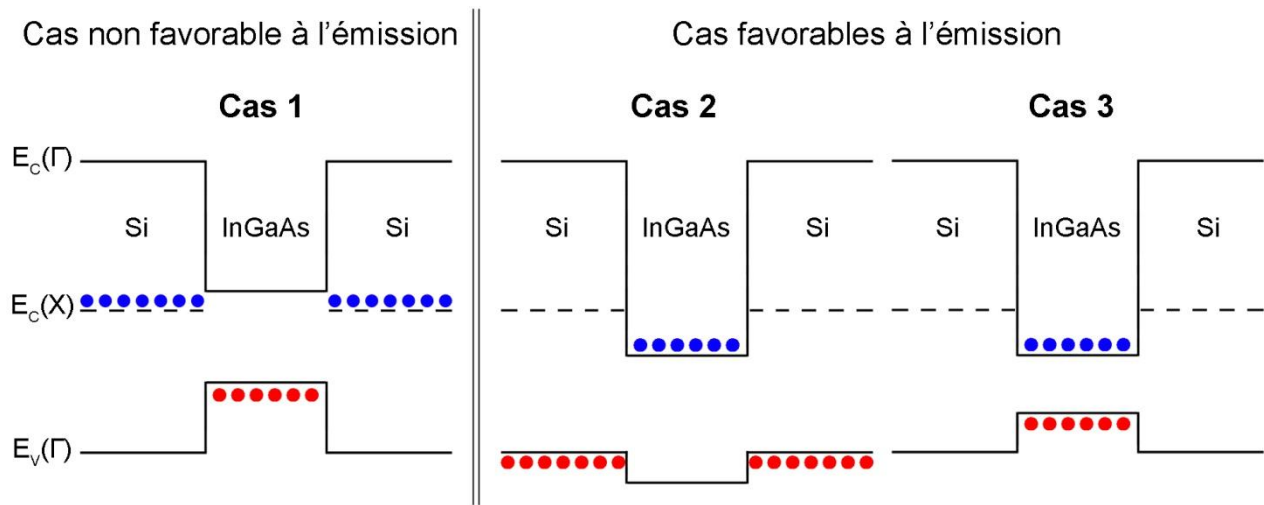


Figure I.2.5 : Cas possibles d'alignement dans une hétérostructure InGaAs/Si.

- Cas favorables à l'émission :

Dans le cas 2, la transition est aussi de type II dans l'espace direct mais elle est de type I dans l'espace réciproque (transition $\Gamma_{\text{InGaAs}} - \Gamma_{\text{Si}}$). Dans ce cas, il y a possibilité de création de dispositifs émetteurs mais l'efficacité reste très limitée.

Le cas 3 est le plus favorable à l'émission : l'interface est de type I et les porteurs sont tous confinés dans l'InGaAs. Mais ceci implique une très faible valeur de $E_g(\text{InGaAs})$, donc une faible teneur en Ga.

Depuis les années 60, il y a eu beaucoup d'études et de modèles pour calculer et pour prédire théoriquement le diagramme de bande complet d'une hétérostructure. (Anderson, Kroemer, Van de Walle, Tersoff...[13-16]). Chaque modèle repose sur l'utilisation d'une technique différente de calcul des structures de bandes dans les matériaux constitutifs pris d'abord séparément puis mis en contact dans l'hétérostructure en tenant compte de l'interface.

I.2.C.b Modèle d'Anderson

L'un des premiers modèles tenant compte de l'offset de bandes à l'interface est celui d'Anderson [13] (ou modèle de l'affinité électronique). Pour la plupart des SCs, à la surface, l'énergie de Fermi E_f est fixée non loin du milieu du gap. Dans la figure I.2.6a on donne l'exemple d'un SC dopé n. L'énergie d'ionisation est définie comme étant l'énergie nécessaire à extraire un électron du haut de la bande de valence vers le niveau du vide (en dehors du SC). Le travail d'extraction dans un SC est l'analogue de celui d'un métal, et est donc l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau de Fermi vers le niveau du vide. Enfin, ce qui est pris en compte dans le modèle

d'Anderson est l'affinité électronique qui est l'énergie nécessaire à extraire un électron du haut de la bande de conduction vers le niveau du vide.

Quand on met en contact deux SCs de gap différent E_{g1} et E_{g2} et d'affinités électroniques différentes χ_1 et χ_2 (Fig.I.2.6c), une règle doit toujours être vérifiée : l'énergie nécessaire à faire rentrer un électron dans la bande de conduction du SC 1 depuis le vide puis de le faire déplacer dans le SC 2 et enfin de le renvoyer dans le vide, doit être nulle.

On obtient alors: $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$ et $\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c$

Donc, connaissant l'affinité électronique des SCs pris séparément, on peut facilement calculer l'offset de bandes à l'interface. Il faut savoir que dans le modèle d'Anderson l'effet des dipôles de surface et d'interface est négligé. L'effet des dipôles de surface étant infime dans les systèmes à faible désaccord paramétrique et dans les systèmes non polaires (en d'autres termes, qui ont des très faibles dipôles d'interface) cette approximation semble adaptée. Ce modèle a permis d'estimer avec une précision correcte l'offset de différents systèmes comme InAs/GaSb, l'In(Ga)As/GaAs ou le Si/Si_xGe_{1-x}.

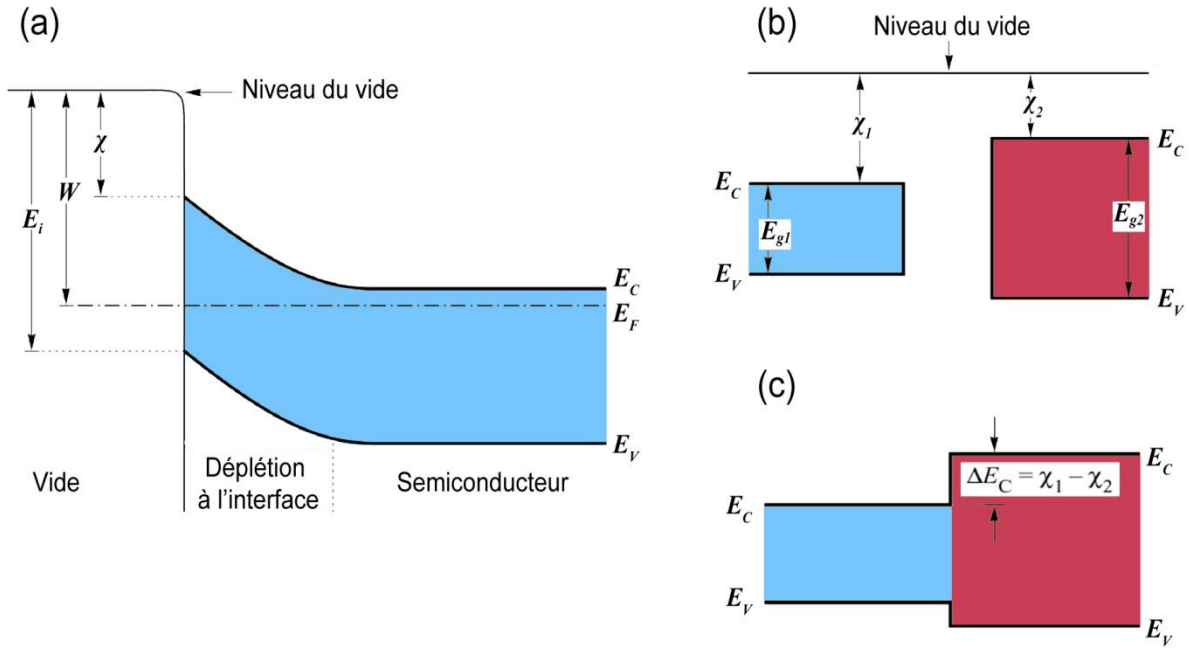


Figure I.2.6 : Affinité χ , travail d'extraction W et énergie d'ionisation E_i dans un SC (a). Structure de bande de deux SCs séparés (b) et formant une hétérostructure (c).

Pour d'autres systèmes (notamment ceux à fort désaccord paramétrique), la discontinuité des charges concentrées autour de l'interface entraîne la création de dipôles électrostatiques d'interface. Dans le cas du système InGaAs/Si, le modèle d'Anderson ne s'applique plus et il faut avoir recours à d'autres modèles plus élaborés comme le modèle de Van de Walle et Martin.

I.2.C.c Modèle de Van de Walle et Martin.

Van de Walle et Martin (VdW&M) [14] ont tout d'abord calculé la variation du potentiel total 'senti par les électrons' dans une hétérostructure de deux SCs différents (Si/Ge dans l'exemple de la figure I.2.7). Ils ont trouvé que loin de l'interface les potentiels des deux matériaux concernés sont identiques à ceux des matériaux massifs décalés l'un de l'autre de « $\Delta\bar{V}$ » par rapport à la moyenne respective de leur potentiel. Ils ont émis ainsi l'hypothèse qu'à l'équilibre, les potentiels et les densités électroniques dans les matériaux de l'hétérostructure sont égaux aux potentiels et aux densités électroniques dans les matériaux massifs.

Il devient donc possible à partir de $\Delta\bar{V}$ et du calcul des bandes de valence et de conduction dans les matériaux massifs pris séparément, de remonter à l'alignement des bandes spécifique au système. Il faut noter que dans ce modèle les effets dus aux dipôles d'interface sont pris en compte. En effet, la présence de dipôles d'interface entraîne une discontinuité dans le potentiel de Hartree qui fait partie du potentiel total V (en plus du potentiel ionique et d'échange-corrélation).

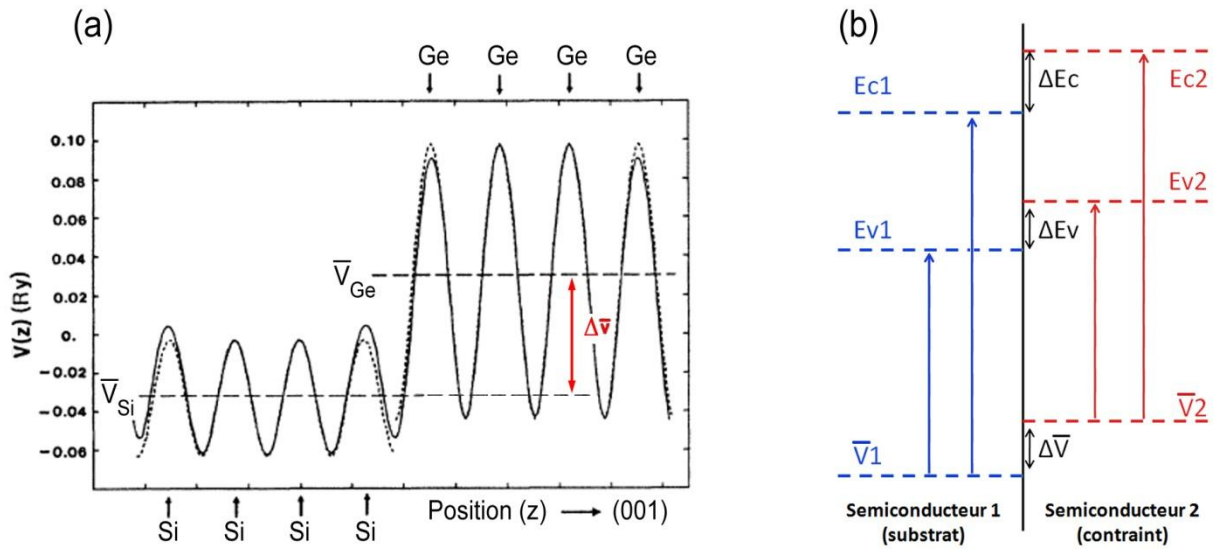


Figure I.2.7 : (a) Variation du potentiel total dans une structure Si/Ge(contraint); la ligne en pointillée représente le potentiel correspondant dans les matériaux massifs. (b) Alignement des bandes de conduction et de valence à partir de $\Delta\bar{V}$ et des calculs dans les matériaux massifs.

Pour évaluer la possibilité de rencontrer un des trois cas d'alignement de bandes présentés plus haut (I.2.C.a) pour l'InGaAs et trouver la manière d'augmenter les chances d'avoir le cas 3, nos collaborateurs du laboratoire FOTON de l'INSA de Rennes, J. Evens, J.M. Jancu et al, ont développé différentes techniques de calcul et d'approximation. En plus des structures de bandes électroniques des matériaux prises séparément et l'offset d'interface, les contraintes dues à la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux ont été pris en compte pour rapprocher au mieux les résultats théoriques de la réalité.

I.2.D Modélisation de la structure de bandes du système $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As/Si/SiO}_2$

La description des propriétés électroniques de ces structures nanométriques repose sur une approche quantique. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [17], pour laquelle les états des ions sont découplés de ceux des électrons, le système est décrit par l'équation de Schrödinger [18] :

$$\mathbf{H}.\Psi = E.\Psi$$

Où \mathbf{H} est l'Hamiltonien du système, Ψ représente les états propres ou fonctions d'onde et E les valeurs propres ou énergies du système.

Les méthodes de calcul habituelles consistent à spécifier les caractéristiques du système en imposant un certain \mathbf{H} et en calculant ces états propres. Connaissant les Ψ on peut calculer n'importe quelle observable de notre système (densité, énergie...). Pour un électron unique baignant dans le potentiel d'un réseau cristallin, l'équation de Schrödinger est relativement simple à résoudre. Dans le cas d'un système à plusieurs électrons, l'équation de Schrödinger à N variables reste soluble par différents moyens (perturbation basée sur les fonctions de Green ou les diagrammes de Feynman [19, 20]) uniquement pour des systèmes réduits à quelques particules. Pour les systèmes réels, la résolution directe de l'équation devient quasi-impossible et il est nécessaire d'avoir recours à différentes techniques pour contourner le problème difficile du traitement d'un système à N particules en interaction.

Dans la suite de ce paragraphe je vais présenter les résultats de simulation de ce système de matériaux qui ont été obtenus dans le cadre du projet BIQUINIS par J.Even et J.M.Jancu du laboratoire FOTON de Rennes.

I.2.D.a Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (ou Density Functional Theory DFT) [21, 22] a déjà été utilisée avec succès pour calculer la densité électronique, la structure cristalline, la structure de bandes et les propriétés mécaniques de différents systèmes. La DFT se base sur deux théorèmes importants, le premier étant celui de Hohenberg-Kohn (HK) [23] et le second de Kohn-Sham (KS) [24]. Ces théorèmes permettent de réduire l'équation de Schrödinger à N variables en un système de 3 équations simples (équations de KS) pouvant être résolu par un calcul numérique autocohérent.

En pratique, la DFT reste difficile à appliquer sans faire d'approximations pour simplifier le calcul. L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est la plus couramment utilisée. La LDA consiste à négliger l'influence des variations de densité de charge autour de la position (r), ce qui rend plus facile l'estimation, en particulier, du terme d'échange et de corrélation V_{xc} à partir de celui d'un gaz parfait d'électrons de densité équivalente.

Dans les équations KS, les ϕ_i ne sont que des pseudo-fonctions d'onde et ne représentent donc pas les états du système réel. Elles ne servent que de moyen pour calculer la densité à l'état fondamental. La DFT-LDA a des difficultés à prédire les énergies des états excités du système et

sous-estime donc la valeur du gap calculé. L'estimation par LDA du potentiel d'échange et de corrélation contribue largement à cet effet.

Pour remédier à cela, il existe une correction des énergies propres KS, basée sur une théorie appelée Approximation GW. Dans l'Approximation GW, tous les phénomènes d'interaction à plusieurs corps (échange et corrélation compris) sont pris en compte dans un terme dit de self-énergie $\Sigma(r, r', E_{n,k})$. Le terme de self énergie est calculé numériquement par les équations couplées d'Hedin, ensuite il est utilisé pour corriger les énergies propres KS [25, 26].

Le mode opératoire utilisé pour la simulation complète d'une structure à deux SCs est résumé dans la figure I.2.8 (d'après J. Even, pour un travail équivalent voir [27, 28]). L'étape 1 consiste à calculer par DFT-LDA les bandes dans chaque matériau pris séparément.

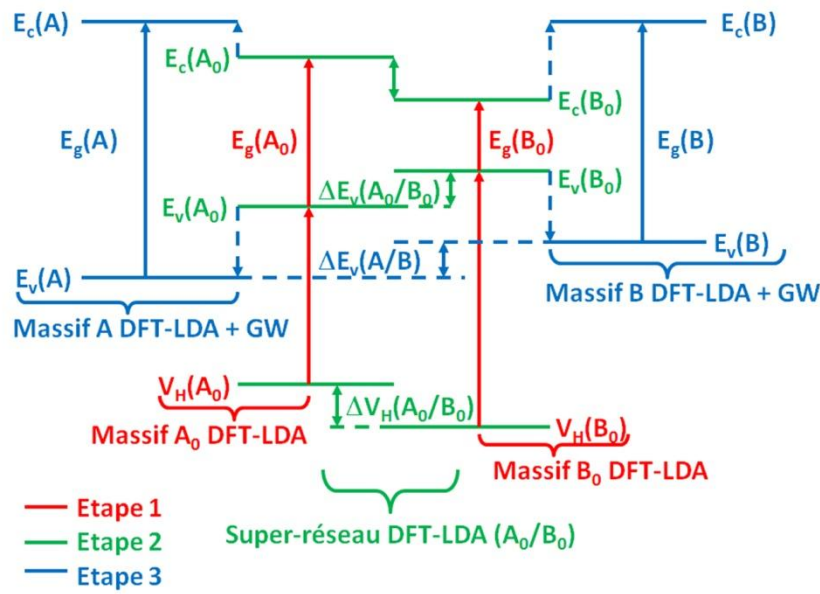


Figure I.2.8 : Schéma complet des étapes de calcul d'un super-réseau avec correction GW.

En général, la dispersion du substrat (Si) est calculée avec le paramètre de maille d'origine alors que pour le matériau déposé (In(Ga)As), le calcul se fait avec un paramètre de maille contraint sur celui du substrat. A l'étape 2, la démarche VdW&M est suivie en calculant d'abord le décalage dans le potentiel (ici V_H au lieu de V_{total} mais ceci n'a pas d'influence sur le résultat final) dû à la mise en contact des deux SCs et en alignant ensuite les bandes de valence et de conduction.

Pour des raisons pratiques, le calcul du décalage du potentiel est fait sur un superréseau qui assure une certaine périodicité, ce qui permet le développement des solutions en série de Fourier. Enfin, dans l'étape 3 la valeur du gap est corrigée suivant la théorie GW dans chacun des matériaux pris séparément.

Dans la figure I.2.9, nous retrouvons les résultats obtenus par calcul DFT-LDA et correction GW sur le Si(a), l'InAs(b) et le SiO₂(c) massifs ainsi qu'une comparaison des valeurs obtenues avec les valeurs expérimentales (Tab.I.2.2). On constate que les énergies de gap par DFT, même avec une

correction GW, sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Dans le cas de l'InAs ceci devient critique, la sous-estimation étant d'un facteur '2'.

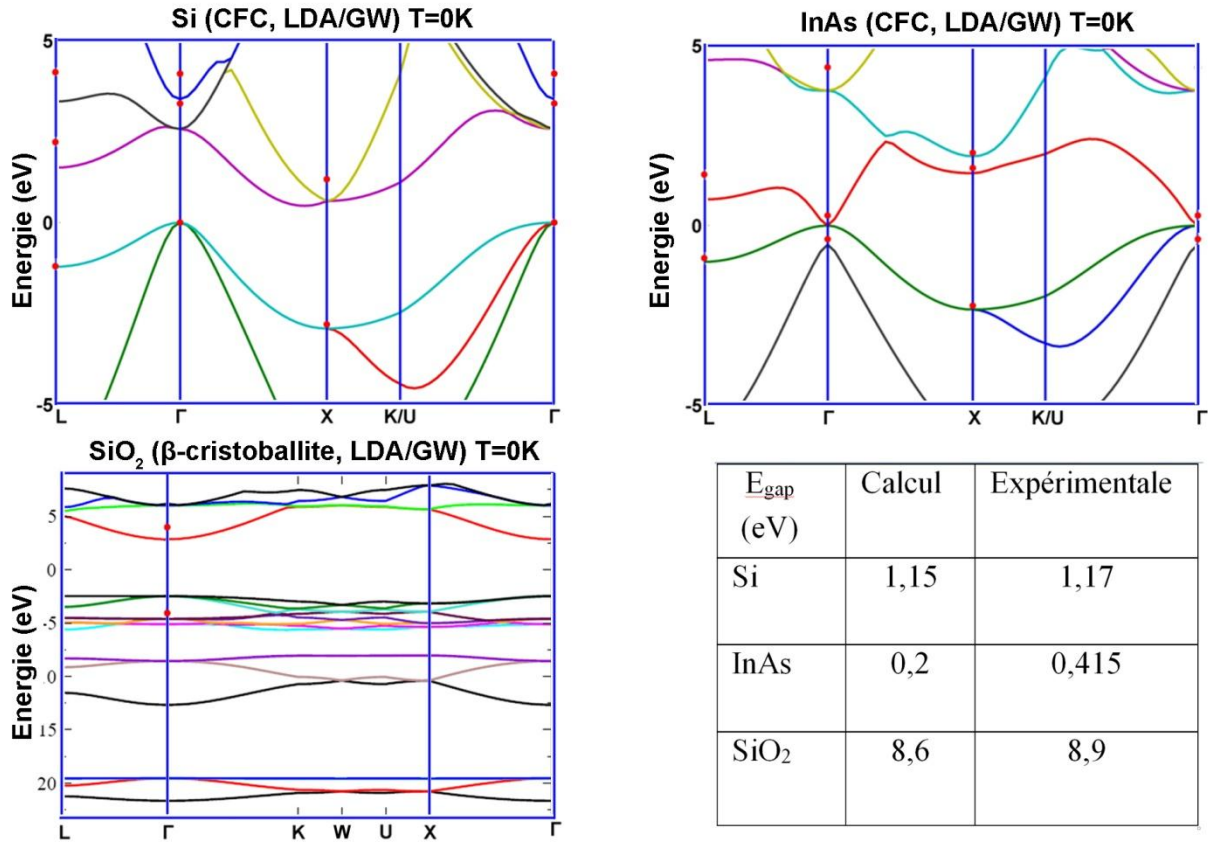


Figure I.2.9: Structure de bandes calculée par DFT-LDA du Si, de l'InAs et du SiO₂ β-cristoballite d'après le travail de J. Even et P.Y. Prodhomme [27, 28]. La correction GW est rajoutée sous forme de point rouge pour des valeurs de k remarquable.

Tableau I.2.2 : Comparaison des valeurs corrigées GW des gaps du Si (indirect), InAs et SiO₂ aux valeurs trouvées expérimentalement.

Etant donné le désaccord paramétrique élevé entre InAs et Si, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de la contrainte. Des calculs ont finalement été réalisés pour une structure de 24 atomes InAs-Si symétrisée, avec l'As à l'interface. Dans la figure I.2.10, est tracée la structure de bandes de l'InAs-Si avec l'InAs contraint sur le Si. Le gap ($E_{\text{gap}} = -0.3\text{eV}$) de l'InAs se referme à cause des contraintes et nous retrouvons un comportement métallique de l'hétérostructure comme nous pouvons le remarquer sur la figure I.2.10 où à l'endroit supposé du gap, on continue à avoir une densité d'états non nulle.

Une simulation de structure plus grande (32 atomes et plus) a été tentée mais, par la suite, la DFT a été abandonnée à cause des limitations technologiques des processeurs informatiques actuels (vitesse de calcul faible comparée à la quantité d'opérations demandées). Après avoir atteint les limitations de la méthode DFT, les efforts se sont concentrés sur deux autres méthodes : la méthode k.p, et la méthode de calcul par les liaisons fortes.

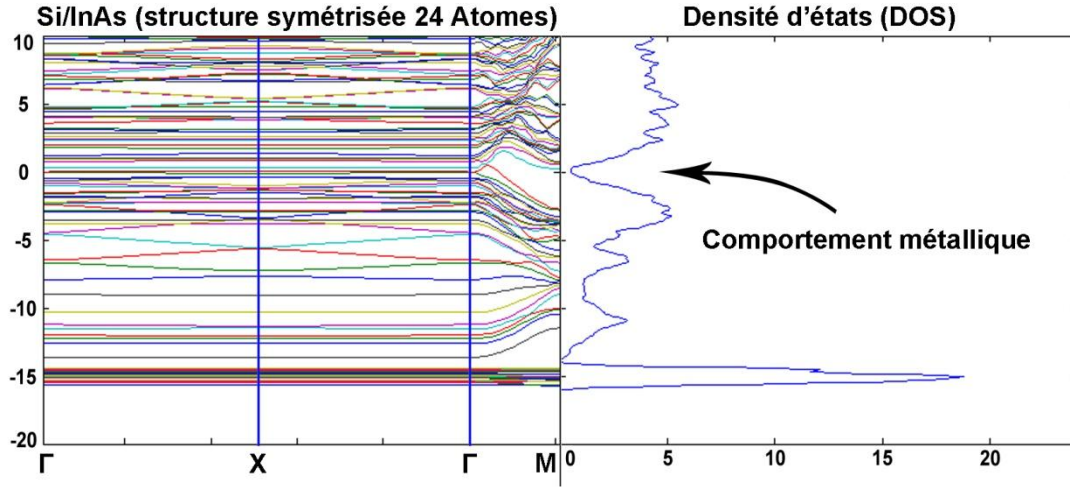


Figure I.2.10 : Dispersion et densité d'états de la structure InAs/Si(d'après le travail de J. Even).

I.2.D.b Méthode k,p

La méthode k.p est une méthode semi-empirique. Pour la mettre en œuvre, il faut en effet connaître préalablement un certain nombre d'informations sur les états du système et leur interaction en certains points de symétrie remarquable. La méthode k.p découle directement de l'équation de Schrödinger à un électron qui dans le formalisme k.p et en ayant recours au théorème de Bloch devient [10, 29-31]:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} \right) \cdot \mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(E_{n,\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right) \cdot \mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Cette équation est résolue autour du centre de la zone de Brillouin par un calcul perturbatif.

$$\mathbf{H} \cdot \mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}') \cdot \mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E'_{n,\mathbf{k}} \cdot \mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Avec $\mathcal{U}_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: fonction de Bloch (ayant la périodicité du réseau cristallin)

$$\mathbf{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{H}' = \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} \quad \text{et} \quad E'_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$$

La difficulté dans cette méthode revient à choisir une base adaptée pour représenter H. Pour les matériaux III-V, une base de 8 bandes (P liants + S antiliants) suffit pour pouvoir décrire dans une bonne approximation le système. Par contre dans le Si, pour prendre en compte les vallées X, il y a nécessité d'avoir recours à au moins 30 bandes. En ajustant les paramètres, les dispersions de l'InAs, du GaAs et du Si massifs ont été reproduites avec succès. Par contre, dans les hétérostructures, le problème se complique : les fonctions de Bloch des différents matériaux sont en réalité différentes (symétries, passage des interfaces etc...).

I.2.D.c Méthode des liaisons fortes

En 1954, J.C. Slater et G.F. Koster [32] introduisent la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) simplifiée ou méthode des liaisons fortes. Dans la méthode LCAO, la distance interatomique est comparable à l'extension spatiale d'une fonction d'onde.

Par exemple, dans la figure I.2.11 parmi les fonctions d'onde calculées des niveaux du sodium atomique autour de deux noyaux dans le cristal métallique, seules les courbes 3s se recouvrent d'une manière conséquente. Par suite, l'étude du système peut être simplifiée en considérant d'abord que les atomes sont libre (n'interagissent pas entre eux) puis en rajoutant une petite interaction liée aux orbitales (ici 3s uniquement) qui se recouvrent.

Dans ce cas, l'hamiltonien du système entier peut être écrit sous la forme :

$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{atomique}} + \Delta\mathbf{U}(\mathbf{r})$ où $\mathbf{H}_{\text{atomique}}$ est l'hamiltonien d'un atome isolé et $\Delta\mathbf{U}(\mathbf{r})$ la correction requise pour reconstruire le potentiel périodique total du cristal.

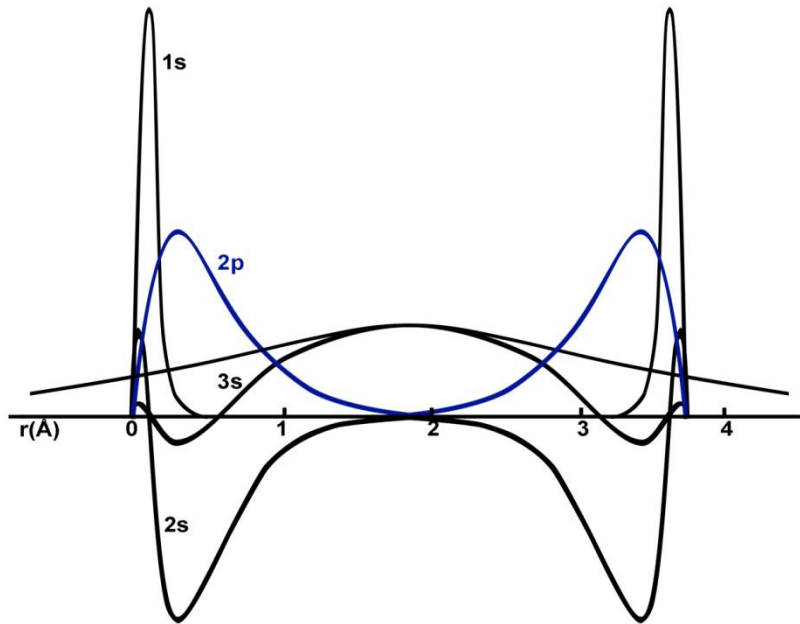


Figure I.2.11 : Recouvrement des fonctions d'ondes dans le sodium métallique [10].

L'équation de Schrödinger s'écrit alors : $\mathbf{H}.\Psi(\mathbf{r}) = [\mathbf{H}_{\text{atomique}} + \Delta\mathbf{U}(\mathbf{r})].\Psi(\mathbf{r}) = E.\Psi(\mathbf{r})$.

L'approximation LCAO se traduit par : $\Delta\mathbf{U}(\mathbf{r}).\Psi(\mathbf{r})$ extrêmement petit mais pas nul. Ce qui implique que Ψ peut être développée avec des fonctions d'ondes atomiques ϕ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{\alpha=s,p,d,\dots} \phi_{i,\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

Le modèle est d'autant plus précis que le nombre d'orbitales localisées pris en compte est élevé, mais les difficultés de calcul deviennent rapidement considérables.

En 1975, Chadi et Cohen [33] réussissent à calculer la structure du GaAs avec des orbitales sp^3 avec 9 paramètres. Autour du gap direct, leurs estimations sont acceptables (Fig.I.2.12) mais elles

s'écarter de la réalité dès que nous nous éloignons de la bande Γ . En 1983, Vogl et al. [34] se basent sur des orbitales sp^3s^* avec 13 paramètres et étendent un peu plus la validité des résultats.

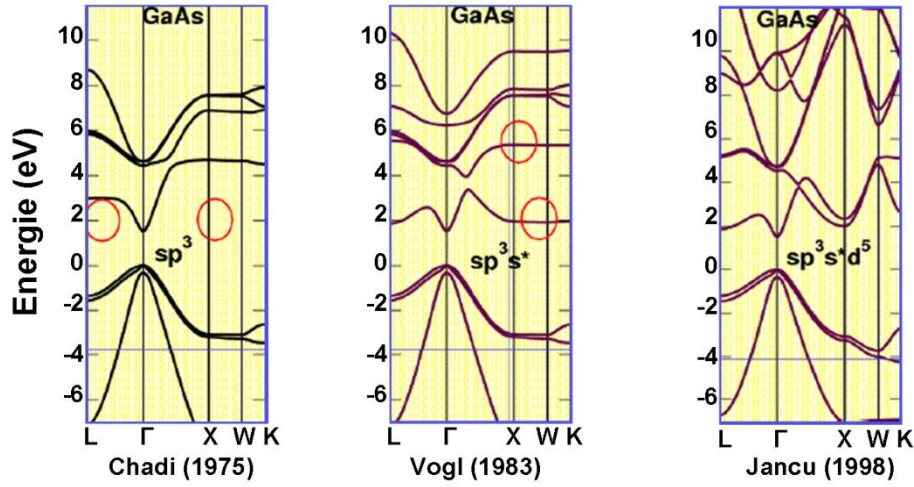


Figure I.2.12 : Dispersions du GaAs calculées avec différents types d'orbitales.

Il a fallu attendre 1998 pour que J.M. Jancu et al. [35] calculent la structure sur toute la zone de Brillouin avec une bonne précision et cela en se basant sur des orbitales $sp^3s^*d^5$ avec 50 paramètres. La validité et l'utilité de cette technique sont montrées dans les références [36, 37]. Dans la figure I.2.13, nous retrouvons les structures du Si et de l'InAs massifs calculées avec cette méthode. Les valeurs des niveaux d'énergie (valence et conduction) de l'InAs et du Si sont presque identiques à celles qui sont mesurées expérimentalement (voir tableau I.2.3).

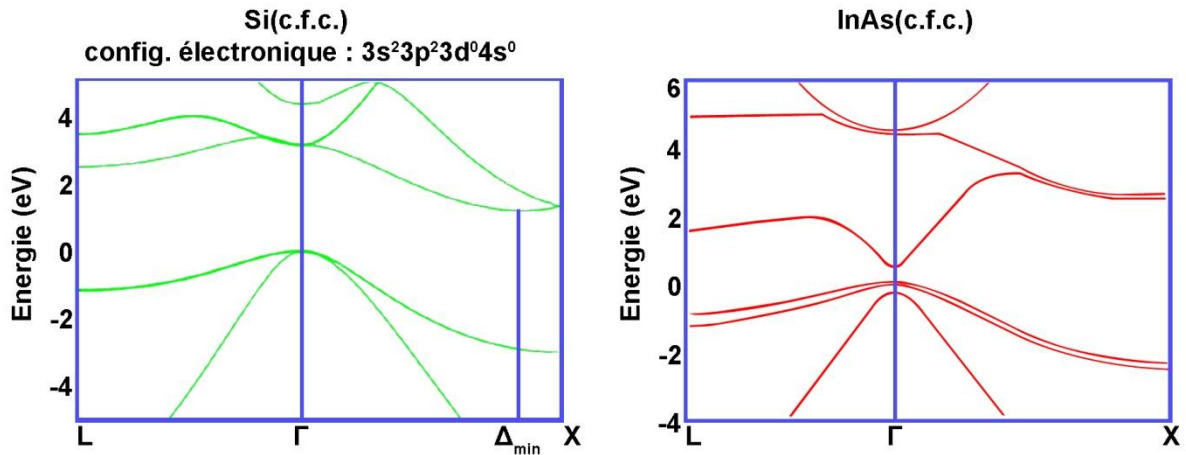


Figure I.2.13 : Structures de bandes du Si et de l'InAs calculées avec la méthode des liaisons fortes (d'après le travail de J.M. Jancu).

	$E_{\text{gap}}(\text{eV})$		Δ_{min}		$m_{\text{eff}} (m_0)$	
	Simul.	Exp.	Simul.	Exp.	Simul.	Exp.
Si	1,17	1,17	0,85X	0,85X	$m_t : 0,19 / m_l : 0,99$	$m_t : 0,19 / m_l : 0,98$

InAs	0,417	0,417	Γ	Γ	$m_e(\Gamma) : 0,024$	$m_e(\Gamma) : 0,024$
------	-------	-------	----------	----------	-----------------------	-----------------------

Tableau I.2.3 : Comparaison de quelques résultats calculés par la méthode des liaisons fortes à ceux mesurés expérimentalement pour le Si et l'InAs à une température théorique de 0K.

La simulation d'une hétérostructure nécessite la prise en compte de l'offset de bandes d'interface. Dans la DFT, l'offset a été calculé à partir de la méthode VdW&M. Dans la méthode semi-empirique des liaisons fortes, une valeur de l'offset déjà calculée par une autre méthode ou mesurée expérimentalement peut être utilisée (ex $\Delta E_c = -0.35\text{eV}$).

Des simulations ont été faites sur un superréseau InAs/Si symétrisé (interface Si-In) pour différentes épaisseurs d'InAs et de Si. Quand l'épaisseur d'InAs est supérieure à 3 nm, la configuration est toujours de type I quelle que soit l'épaisseur du Si. Cette prédiction très importante, qui diverge par rapport aux simulations par DFT, semble être réaliste vue la solidité de la démarche et la précision des résultats qu'elle apporte comparée aux valeurs expérimentales. Malheureusement, même avec une interface de type I, ces structures ont un inconvénient majeur lié à l'absorption. La figure I.2.14a montre que le coefficient d'absorption optique est faible. Ceci est dû aux vallées X du Si qui ont un niveau proche de celui du niveau de conduction de l'InAs à gap direct, ce qui limite le nombre de vecteurs d'onde utiles au processus optique.

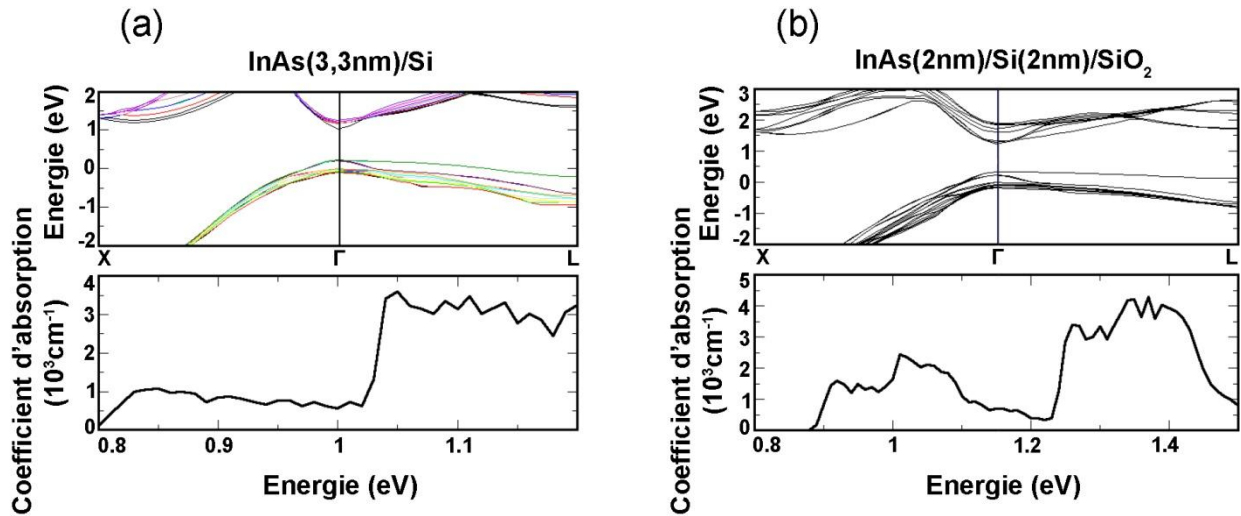


Figure I.2.14 : Dispersion et absorption des structures InAs/Si (a) et InAs/Si/SiO₂ (b) (d'après le travail de J.M. Jancu) [38]. (A noter que pour les fines couches de Si, comme dans (b), les performances optiques sont améliorées.

Pour surmonter ce problème, il a été proposé en début de projet d'avoir recours à des hétérostructures InAs/Si/SiO₂. Le SiO₂ ayant un gap largement plus grand que le Si forme une barrière de potentiel pour confiner les porteurs de charge dans le Si. Pour des épaisseurs très fines de silicium, des effets de confinement purement quantique sont attendus dans l'objectif de rehausser le niveau des états de conduction permis dans le silicium et en particulier le niveau des états de la bande X.

Dans le puits quantique de silicium ainsi créé, le niveau des états de la bande X devient plus haut que celui de la bande de conduction de l'InAs qui forme éventuellement un puits de potentiel permettant l'augmentation significative des performances optiques (Fig.I.2.14b). Les calculs par la méthode des liaisons fortes ont montré que pour 2 nm de Si le confinement devient assez élevé pour observer le phénomène recherché.

Dans le cas des structures $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}/\text{SiO}_2$, la dépendance de l'offset a été étudiée en fonction de la concentration en Ga (Fig.I.2.15). Pour l' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$, est attendue la limite supérieure à partir de laquelle l'interface InGaAs/Si devient de type II. Pour une concentration de Ga entre 30 % et 50%, il est difficile d'obtenir un offset de type I. L'effet des interfaces est renforcé sur les propriétés électroniques en raison des faibles offsets en bandes de valence et de conduction. Pour les concentrations en Ga $\leq 30\%$, l'interface reste en type I.

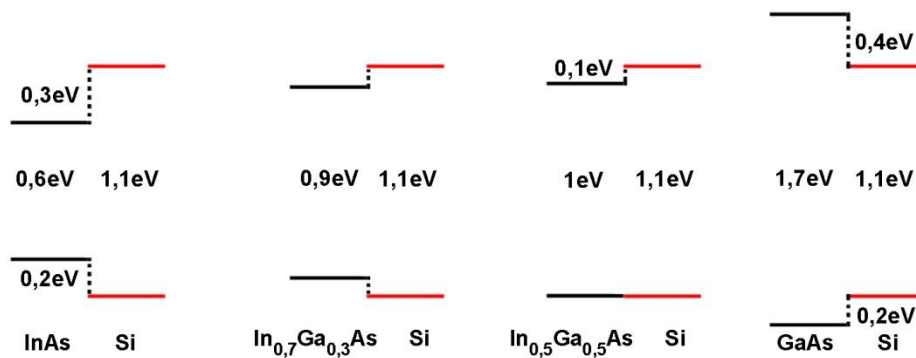


Figure I.2.15: E_g et alignements de bandes dans le cas de l'hétérostructure $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}$, d'après les calculs par la méthode des liaisons fortes.

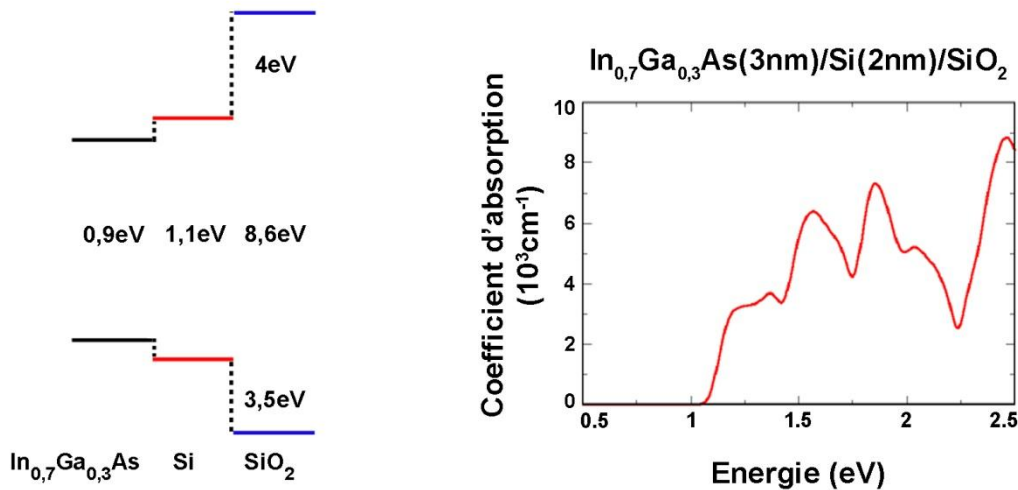


Figure I.2.16 : Alignement des bandes et absorption de la structure $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}/\text{Si}/\text{SiO}_2$.

Comme attendu, les propriétés des structures $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ sont plus intéressantes. Nous pouvons voir sur la figure I.2.16 que la transition fondamentale de l' $\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$ dans la structure

est de type I. L'absorption est aussi fortement renforcée par la quantification des niveaux X du Si. Ceci apparait comme une configuration optimale.

I.2.D.d Méthode hybride

Dans le but de simuler un empilement, une nouvelle méthode hybride a été mise au point. Les états sont calculés d'abord avec la méthode k.p (full zone) sur toute la zone de Brillouin de chaque matériau massif pris séparément. Les solutions normalisées $\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \mathcal{U}_{n,k}(\mathbf{r})$ forment alors une base complète du système : les états propres d'une hétérostructure formée par les matériaux impliqués, peuvent être développés sous forme de combinaison linéaire des états de ces derniers [39]: $\Psi_{NS}(\mathbf{r}) = \sum_{n,k} a_{n,k} \cdot \Psi_{n,k}$

En insérant ces solutions dans l'équation de la structure complète et en résolvant cette équation, la solution finale est obtenue. Cette formulation est proche de celle de la méthode des liaisons fortes et les résultats obtenus le sont aussi. La méthode hybride a été validée sur le modèle de l'hétérostructure AlAs/GaAs.

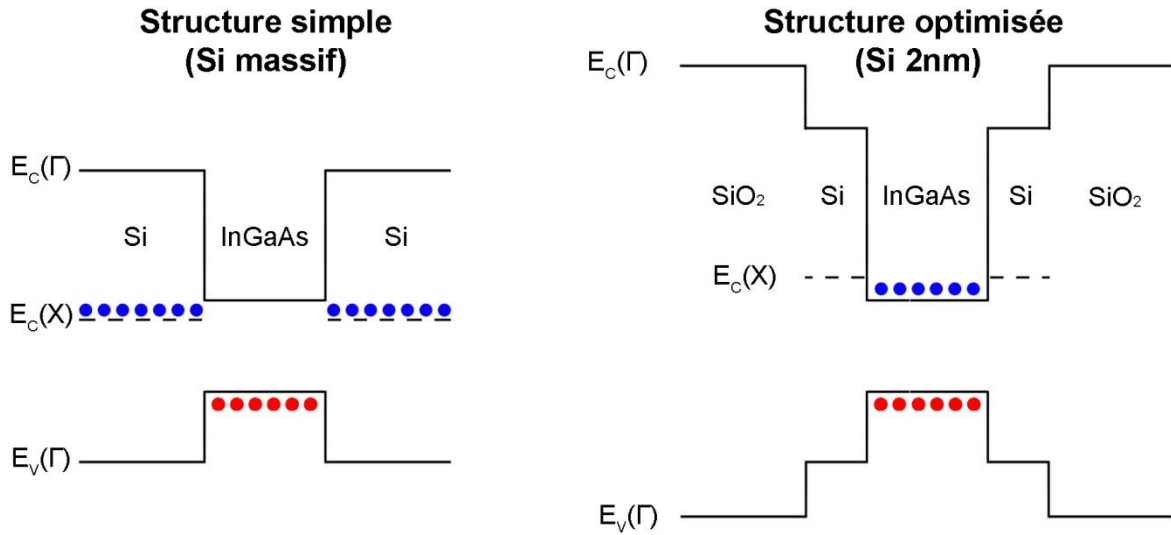


Figure I.2.17 : Alignement des bandes dans le cas d'une structure simple Si/In_{0,7}Ga_{0,3}As/Si et d'une structure optimisée SiO₂/Si(2nm)/In_{0,7}Ga_{0,3}As/Si(2nm)/SiO₂.

Pour l'empilement InAs/Si, les calculs montrent que les trous seraient confinés dans la bande de valence des trous lourds de l'InAs alors que les électrons seraient plutôt confinés dans la bande X du Si.

Enfin, pour l'empilement complet InAs/Si/SiO₂, un modèle simplifié a été utilisé dans l'hypothèse (fausse) que les fonctions de Bloch sont les mêmes dans le SiO₂ et le Si. La densité électronique à tendance à se localiser dans l'InAs comme prédit par la méthode des liaisons fortes.

Il a donc été prouvé théoriquement par deux méthodes différentes (liaisons fortes et k.p hybride) que la configuration InAs(>3nm)//Si(<2nm)//SiO₂ constitue une structure dont les caractéristiques optiques sont adaptées à la fabrication d'un dispositif émetteur de lumière efficace. En s'appuyant sur les résultats de simulations numériques, il est donc envisageable théoriquement de pouvoir lever le défi physique posé par le système In(Ga)As/Si, afin d'obtenir une interface de type I entre ces deux matériaux aussi bien dans l'espace réel que dans l'espace réciproque, ainsi que schématisé dans la figure I.2.17. Il existe donc une fenêtre étroite, mais réelle, pour espérer réaliser un émetteur de lumière efficace à base de BQs III-V sur Si.

I.3 Défis matériau

Le défi physique étant analysé, passons maintenant à l'analyse du défi matériau. L'élaboration des SC III-V sur Si présente des difficultés sérieuses. Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter les principaux obstacles à la réalisation pratique d'hétérostructures III-V/Si

I.3.A Désaccord de paramètre de maille

Le fort désaccord de paramètre de maille représente la difficulté majeure de l'intégration des III-V sur Si. Il est défini par : $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$ où a est le paramètre de maille du matériau épitaxié et a_0 celui du substrat.

Selon la théorie de l'élasticité, si nous considérons qu'il n'y a pas de contrainte dans la direction de croissance et que la contrainte est uniforme dans le plan, la densité d'énergie élastique emmagasinée en déposant une épaisseur h s'écrit :

$$E_{\text{élast}} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon^2 h \text{ avec } E \text{ module de Young et } \nu \text{ coefficient de Poisson.}$$

Pour une épaisseur donnée, l'énergie est proportionnelle au carré du désaccord paramétrique. En d'autres termes, l'énergie élastique croît très rapidement avec la contrainte. Quand cette énergie est supérieure à celle de formation de défauts, il est plus favorable énergétiquement que le système crée ces défauts, le plus souvent sous forme de dislocations, pour relaxer cet excès d'énergie.

III-V	GaAs	In _{0,5} Ga _{0,5} As	In _{0,7} Ga _{0,3} As	InAs	InP	GaSb	InSb
ε (%)	4,1	7,8	9,3	11,5	8,1	12,2	19,3

Tableau I.3.1: Désaccord de paramètre de maille pour quelques composés III-V avec le Si.

Nous pouvons voir dans le tableau I.3.1 que le désaccord de maille avec Si varie d'un minimum de 4% pour le GaAs et atteint les 19% dans le cas de l'InSb. Pour l'In_{1-x}Ga_xAs, x variant entre 0 et 0,5, ε varie de 11,5% à 7,8%, des valeurs encore élevées, même si la dernière correspond à la

valeur dans le système InAs/GaAs. Ainsi, pour la totalité de ces composés, l'épitaxie directe sur Si conduit à la formation de dislocations en très forte densité dans la couche III-V. A titre d'exemple, dans une couche épaisse (quelque μm) de GaAs (Fig.I.3.1) épitaxiée sur Si, il est mesuré une densité de dislocations de l'ordre de 10^9cm^{-2} [40].

Il existe certes des III-V mieux adaptés en maille au silicium que le GaAs, malheureusement ces composés sont tous à gap indirect. Le GaP dont le désaccord paramétrique est de 0,37% avec le Si est un exemple typique de ces matériaux [41]. Il faut souligner que la croissance de tels matériaux sur Si est étudiée pour différentes raisons telle que leur utilisation comme couche tampon.

Selon le critère de Matthews [42], la croissance de GaAs sur Si commence à engendrer des dislocations dès le dépôt de la 4^{ème} monocouche (MC). Pour l' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$, on peut estimer cette épaisseur critique à 1-2MC. Donc, même pour les faibles épaisseurs de couche d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (3 nm) à partir desquelles nous espérons avoir une interface de type I, le défi de ne pas créer des dislocations reste entier.

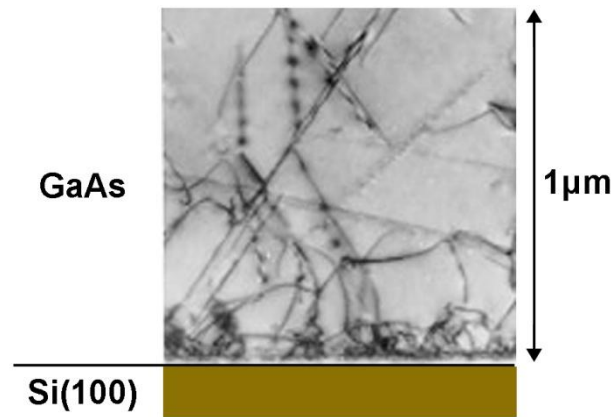


Figure I.3.1: Dislocations dans une couche de GaAs épitaxiée sur du Si(100)[43].

Les dislocations constituent des centres de recombinaison non radiative qui dégradent fortement les propriétés optoélectroniques des SCs III-V. Elles détériorent aussi d'autres propriétés électroniques comme la mobilité des porteurs de charge et peuvent être la cause d'un dopage indésirable en favorisant la diffusion d'impuretés [44].

I.3.B Parois d'inversion (ou parois d'anti-phase)

La croissance d'un matériau polaire comme les SCs III-V sur un matériau non-polaire comme le Si fait apparaître le problème de discontinuité de phase cristalline.

Dans le cas simplifié d'une surface idéale de Si, la première couche épitaxiée est formée d'une imbrication de zones d'éléments III et V. Aux frontières de ces zones, des liaisons III-III et V-V doivent se former dans les couches supérieures pour assurer la continuité du cristal. Comme

illustré dans la figure I.3.2a, des plans, dit d'inversions (lignes pointillées), sont formés par ces mauvaises » liaisons.

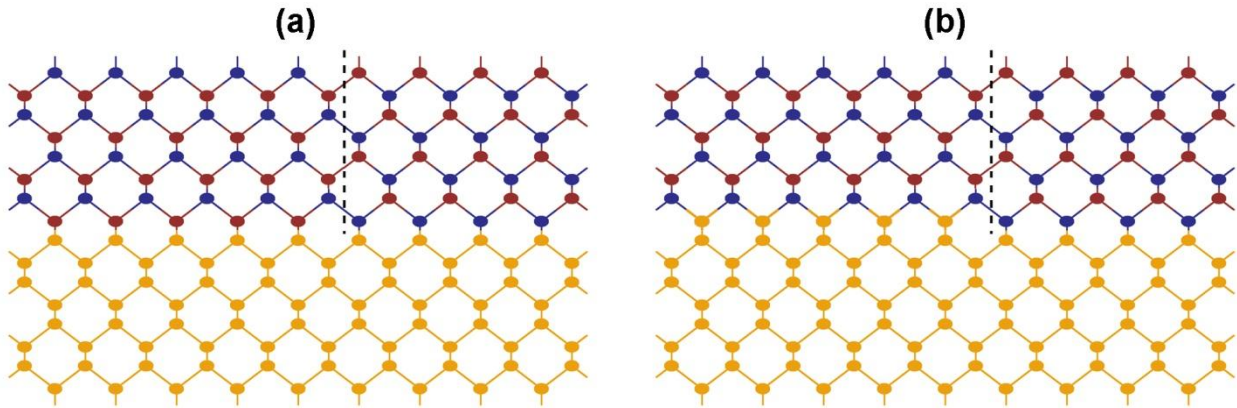


Figure I.3.2: Parois d'inversion dans un SC III-V épitaxié sur une surface idéale de Si (a) et sur une surface de Si présentant des marches atomiques (b).

Une manière de contourner ce problème consiste à passiver la surface du Si par un seul type d'élément (habituellement l'élément V) pour s'assurer que l'autre type (l'élément III) ne participe pas à la première couche épitaxiée [4, 44-46].

En réalité, la surface de substrat Si la plus parfaite présente toujours une grande densité de marches atomiques. Le saut d'une terrasse de Si à une autre fait basculer le SC III-V d'un sous réseau à un deuxième qui lui est perpendiculaire induisant une paroi d'inversion (Fig.I.3.2b). Les parois d'inversion délimitent des domaines d'inversion (ou domaines d'antiphase). Pour deux domaines adjacents, la structure cristalline est tournée de 90° .

Les liaisons V-V et III-III se comportent respectivement comme des centres donneur et accepteur. Le résultat est que les parois d'inversion piègent les porteurs de charge. Ces ruptures de symétrie dans le réseau III-V conduisent donc à une dégradation des propriétés optoélectronique du matériau.

I.3.C Incompatibilité thermique

Le coefficient de dilatation thermique des SCs III-V varie entre $4,6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour l'InP et $6 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour le GaAs alors que le coefficient du Si est beaucoup plus faible étant de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. La croissance par EJM des SC III-V se déroulant à des températures comprises entre 250°C et 600°C , le refroidissement final jusqu'à la température ambiante entraîne une contraction beaucoup plus forte au niveau des SCs III-V que la contraction du substrat Si. Les déformations, en tension dans

notre cas, peuvent engendrer des fissures énormes au niveau de la couche III-V contrainte et détériorer ainsi ses propriétés [47].

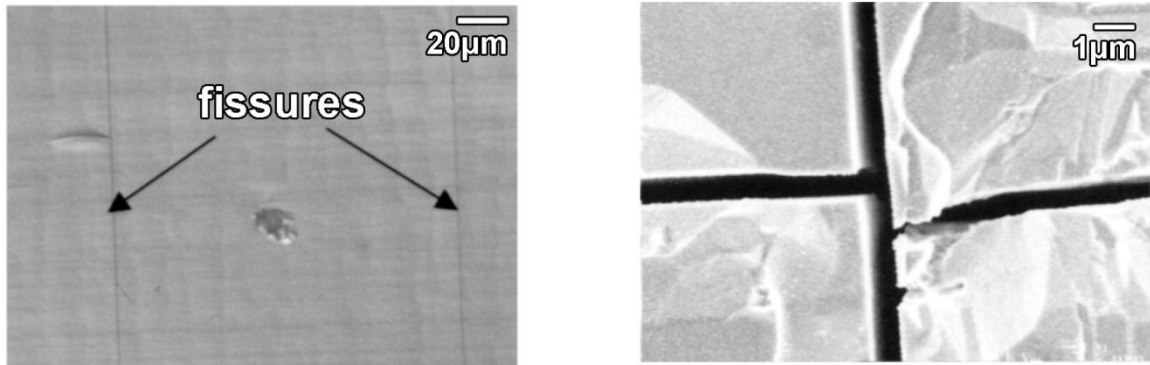


Figure I.3.3 : Fissures dans du GaAs épitaxié sur Si causées par le désaccord thermique [47].

I.3.D Encapsulation des III-V

L'encapsulation est un procédé développé pour améliorer les propriétés des SCs. Quand les SCs III-V sont exposés à l'air, se forme un oxyde naturel dont les propriétés sont indésirables. Des états de surface sont créés et dégradent les qualités du dispositif. Dans le cas de couches épaisses, ce problème est dérisoire, mais dans le cas de couches minces comme celles proposées dans la partie I.2, l'oxydation à l'air peut détruire entièrement la partie active du dispositif (Fig.I.3.4).

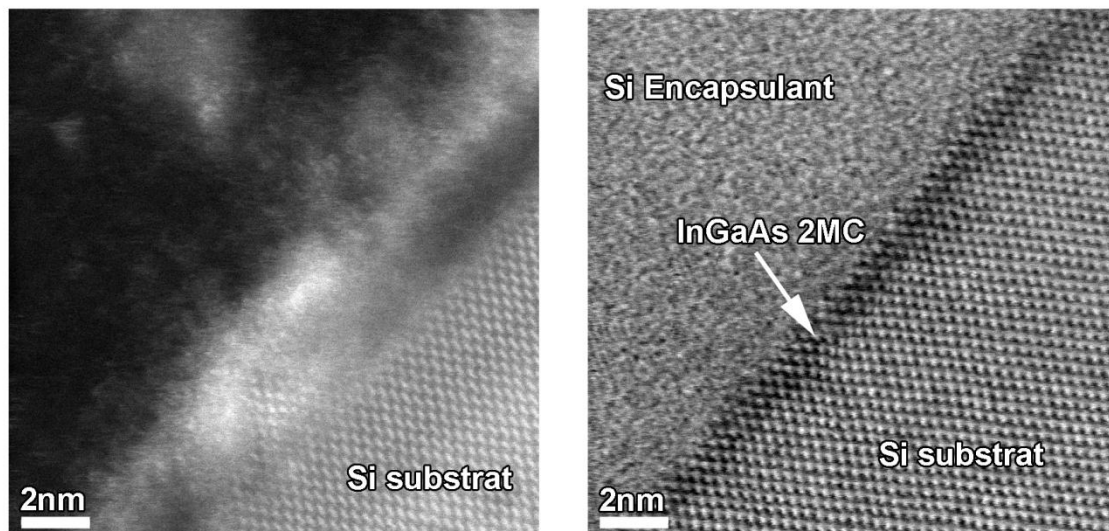


Figure I.3.4 : Images TEM de l'InGaAs épitaxié sur Si et oxydé à l'air (a), et protégée par l'encapsulation avec du Si amorphe (b).

Pour le Si, nous avons déjà souligné que le SiO_2 , oxyde natif, est idéal comme couche protectrice. En revanche l'encapsulation avec de la silice n'est pas adaptée aux fines couches III-V. En effet, la présence d'oxygène dans la silice fait qu'au moins une partie surfacique du SC III-V est oxydé.

Les autres possibilités envisageable pour la protection des fines couches III-V sont : l'encapsulation avec un autre III-V de plus grand gap ou l'encapsulation avec une fine couche de Si pour finaliser avec du SiO₂.

Pour les deux options que nous venons de mentionner, la difficulté provient du désaccord de paramètre de maille :

- Pour l'encapsulation avec des couches III-V, en déposants le cap désaccordée en maille, l'énergie élastique emmagasinée augmente puis relaxe en créant plus de défauts dans le cap et dans la couche mince.
- Pour l'encapsulation avec du Si, dans le cas idéal, la couche mince III-V à protéger est initialement contrainte sur le substrat et prend le paramètre de maille du Si. Le cap déposé sera accordé en maille et devrait être de parfaite qualité cristalline.

Dans le cas de la croissance de boîtes quantiques, le problème se complique : le Si cap se trouvera contraint en extension au dessus des îlots III-V relaxés et des dislocations seront générées dans le cap.

I.4 Etat de l'art de l'intégration des SCs III-V sur Si

Dans cette partie, nous ferons une description succincte des techniques utilisées à l'état de l'art pour surmonter les difficultés d'élaboration des SCs III-V sur Si

I.4.A Epitaxie directe

L'épitaxie directe, si elle était maîtrisée, présenterait des avantages importants sur les autres techniques tant sur le plan économique que sur le plan technologique. Plusieurs méthodes ont été employées jusqu'à présent, parmi lesquelles l'utilisation de substrat désorienté, les stratégies de recuit pour réduire les défauts, la structuration du substrat pour réduire les contraintes ou la croissance de nanostructures comme les fils et les boîtes quantiques. C'est cet aspect que nous allons décrire maintenant.

I.4.A.a Nanostructures III-V

Nous avons déjà noté qu'une couche très mince (4MC pour GaAs) de matériaux III-V peut être épitaxiée sur du Si selon une croissance dite pseudomorphique sans générer de dislocations. Dans certains modes de croissance (comme le mode Stranski-Krastanov), une partie de l'énergie élastique emmagasinée peut être libérée en maximisant la surface du matériau déposé. Il y a développement d'îlots tridimensionnels (3D) (Fig.I.4.1a). De même, dans d'autres conditions ou

d'autres systèmes, des îlots 3D peuvent se former sans passer par une couche bidimensionnelle (mode de croissance dit de Volmer-Weber).

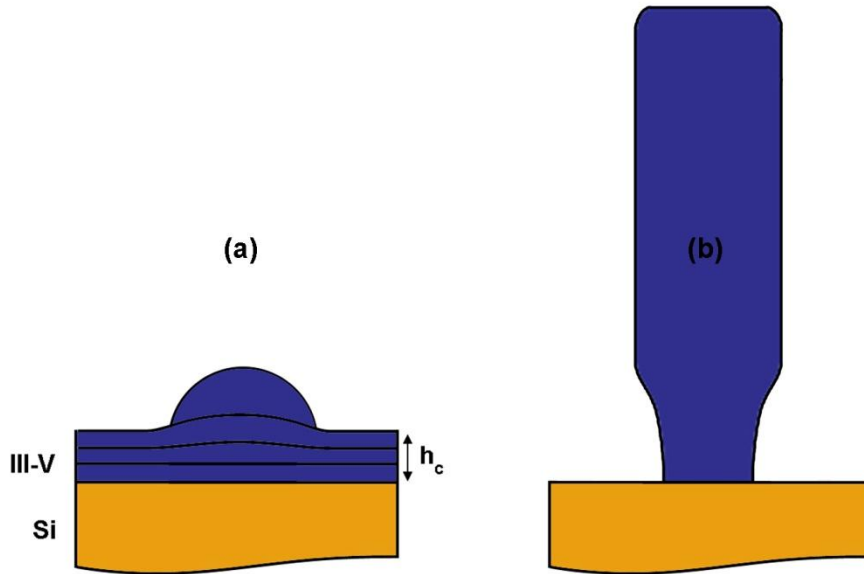


Figure I.4.1: Exemples d'accommodation des contraintes à travers la surface libre d'une BQ (a), et d'un nanofil (b).

Dans les deux cas le résultat est la possibilité d'épitaxier localement une plus grande épaisseur de matériau sans générer de dislocations [48]. C'est ce dernier aspect que nous allons mettre en œuvre lors de ce travail de thèse.

Un cas particulier de l'accommodation de la contrainte à travers la surface se manifeste dans les nanofils (Fig.I.4.1b). Un modèle analytique équivalent à celui de Matthews a été établi pour les nanofils par E.Ertekin et al. [49]. Les résultats théoriques montrent qu'au dessous d'un certain diamètre critique des nanofils cohérents peuvent relaxer élastiquement les contraintes par leurs facettes libres sans génération de dislocations.

Expérimentalement, en 2007, l'équipe de L.C.Chuang et al. [50] a élaborer des nanofils d'InAs/Si de diamètre 25 nm et des nanofils d'InP/Si de diamètre 36 nm parfaitement cohérents et sans dislocations confirmant ainsi le modèle proposé par E.Ertekin et al. Beaucoup d'applications potentielles des nanofils existent maintenant mais existent aussi de nombreux défis qu'il faut surmonter comme le contrôle de la phase cristalline et le dopage. La filière nanofils est cependant en période de pleine expansion.

I.4.A.b Substrats désorientés

L'utilisation de substrats désorientés a plusieurs conséquences sur les couches épitaxiées. Leur fonction principale est de favoriser la formation de dislocations de type I (dislocations d'interface) plutôt que celles de type II (dislocations montantes).

Il a été démontré par Fischer et Otsuka [51-53] que les dislocations de type I sont générées aux bords de marches atomiques, donc plus les marches sont denses plus il est probable que la couche épitaxiée s'accommode à travers des dislocations de type I. Ces dernières étant plus efficaces pour la relaxation des contraintes, il en résulte une forte réduction de la densité totale des dislocations. Un autre avantage d'avoir des dislocations de type I réside dans le fait qu'elles restent confinées à l'interface contrairement à celles de type II qui se propagent dans la totalité de la couche épitaxiée. Il faut aussi souligner que dans les substrats désorientés, la présence des marches atomiques de hauteur égale à un nombre pair de monocouches entraîne systématiquement une réduction de la formation de parois d'antiphase [53].

I.4.A.c Recuits

Les recuits sont utilisés à plusieurs fins. Nous commencerons d'abord par le recuit à haute température (1000°C) pendant 30 min pour la préparation du substrat Si(001) avant la croissance. Ce recuit a pour but de former des marches atomiques doubles à la surface du Si(001) dont il résulte ainsi une réduction de la formation de parois d'inversion au début de la croissance [54, 55].

Les recuits pendant ou après la croissance sont pratiqués pour réduire les défauts dans la couche III-V. Comme mentionné précédemment, les dislocations de type I sont plus favorables énergétiquement que celles de type II donc, en donnant plus d'énergie thermique au système il est attendu à ce que la couche III-V se réorganise pour former des dislocations de type I. En effet, à haute température, la mobilité des dislocations de type II est renforcée ce qui conduit à des mécanismes de coalescence ou d'annihilation créant des dislocations de type I et réduisant les autres [56-58].

De nombreuses stratégies de recuits sont connues :

Les recuits in-situ :

- 1-Recuit statique (croissance interrompue et recuit à haute température sous flux d'élément V).
- 2-Recuit dynamique (recuit pendant la croissance avec des variations de température modérées).
- 3-Recuit cyclique (mélange de 1 et 2).

Les recuits ex-situ :

- 1-Recuit prolongé (équivalent au recuit in-situ 1 mais dans une autre chambre).
- 2-Recuit rapide (recuit à très haute température (900°C -1000°C) pendant quelques secondes).

Chacune de ces stratégies est plus ou moins adaptée selon le matériau et la structure envisagée. Par exemple, les recuits cycliques à très haut budget thermique sont utiles pour le traitement de couches épaisses de GaAs sur Si et conduisent à des densités de dislocations de 2.10^6cm^{-2} [59]. Cependant, pour la fabrication de structures délicates (couches minces ou boîtes quantiques), cela peut entraîner la destruction complète de la partie 'fragile' utile de la structure.

I.4.A.d Structuration du substrat

Deux démarches existent dans la catégorie structuration du substrat : la gravure et le masquage. Dans la gravure, le substrat de Si est gravé par endroit. Ainsi, nous nous retrouvons avec un substrat qui peut se déformer localement. Lors de l'épithaxie du Ge (ou du III-V) sur le Si structuré, l'accommodation de la contrainte est beaucoup plus efficace. En effet, les deux matériaux changent un peu leur paramètre de maille pour s'adapter.

En 2005, une équipe américaine (Vanamu et al [60]), réussit à faire du GaAs/Ge/Si(100) structuré (Fig.I.4.2) avec une densité de dislocations de l'ordre de 6.10^5 cm^{-2} .

Une autre technique consiste à cacher certaines zones du substrat pour inhiber localement la croissance. Une croissance sélective peut en conséquence être réalisée. Si la surface où peut se dérouler l'épithaxie est assez petite, il y a une très forte réduction de la densité de dislocations. De plus, ces dislocations sont majoritairement de type I. Il faut noter aussi que la création de parois d'antiphase par croissance sur surface réduite est improbable. Récemment (2008), l'équipe de Zhao a publié des résultats intéressants sur la croissance de boîtes quantiques d'InAs sur un substrat Si(001) structuré par lithographie électronique avec du SiO_2 [61]. Un Buffer de GaAs de 400 nm suffit pour épithaxier des boîtes de bonne qualité.

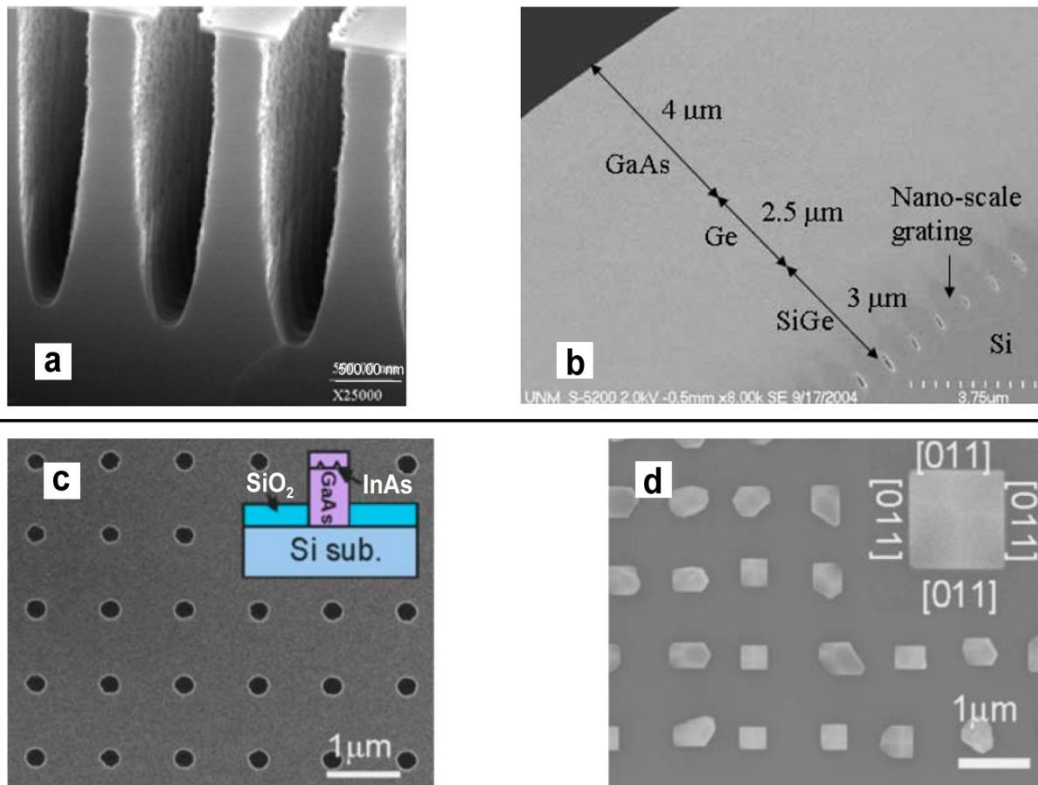


Figure I.4.2: Image MEB d'un substrat Si structuré par gravure (a), cross-section MET d'une couche GaAs épithaxiée sur Ge/Si_xGe_{1-x}/Si-structuré (b) [60] et images MEB d'un autre substrat de Si structuré avant (c) et après (d) croissance d'une structure GaAs/InAs/GaAs [61].

I.4.B Emploi de couche tampon.

I.4.B.a Super-réseaux

Dans un champ de contrainte compressive, il est connu, qu'une dislocation subit une force répulsive dite de Peach-Koehler [62]. Cette force a pour effet de courber la direction de la dislocation.

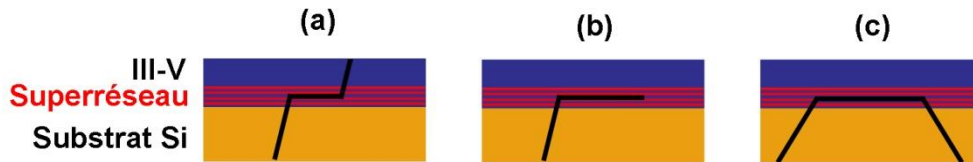


Figure I.4.3 : Répulsions d'une dislocation par un super-réseau.

En insérant dans la structure III-V une couche intermédiaire proche du substrat pour générer des contraintes compressives, plusieurs cas se présentent. Comme on peut le voir sur la figure I.4.3, si la force est faible, la dislocation est un peu décalée mais continue son chemin à travers le reste du III-V (a). Si elle est un peu plus forte, sa direction est changée mais elle continue son chemin parallèlement au plan de croissance (b). Le cas le plus intéressant se présente quand la dislocation rebrousse chemin et retourne vers le substrat (c). Ainsi les dislocations restent confinées dans la zone entre le substrat et la couche compressive.

En pratique, les couches compressives sont réalisées avec un super-réseau de SC III-V (InGaAs et GaAsP pour le GaAs [63, 64], InAsP pour l'InP [65]). Le désaccord de paramètre de maille entre les matériaux utilisés doit être bien choisi pour à la fois arrêter la propagation des dislocations et ne pas en créer de nouvelles dans la partie supérieure.

I.4.B.b Pseudo substrat Ge/Si

L'importance du Ge dans l'intégration des III-V sur Si peut sembler surprenante mais son atout provient de son paramètre de maille intermédiaire et de son coefficient de dilatation thermique proche de celui du GaAs. Par ailleurs, le Ge et le Si forment un alliage binaire $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ totalement miscible, d'où la possibilité de créer une couche de Ge pure sur Si par l'intermédiaire d'une couche tampon $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ avec un gradient facilitant l'accommodation de la contrainte due au désaccord de paramètre de maille du Ge avec le Si.

Les études de Fitzgerald et al [66], publiées en 1992, ont contribué énormément à la compréhension de la croissance de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si. Le problème de « rugosification » dû à la haute température du substrat pendant la croissance et le problème de parois d'inversion ont été surmontés en utilisant des substrats désorientés et un arrêt à mi-croissance pour « relissage » de la surface. Depuis, des couches Ge/ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ /Si ont pu être élaborées avec des densités de dislocations

acceptables ($2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ dans [67]). Des DELs, des lasers et des transistors à effet de champs ont ainsi été fabriqués sur des pseudosubstrats Ge/Si.

Une des limitations sérieuses de cette technique provient de la grande épaisseur ($10 \mu\text{m}$) de $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ (avec gradient) nécessaire pour atteindre la concentration voulue $x=1$ (Ge pur) sans générer plus de dislocations. Cette épaisseur qui séparera les SCs III-V du Si est incompatible avec la lithographie haute résolution utilisée pour faire les interconnexions nécessaires au fonctionnement d'un dispositif. Ce qui rend l'industrialisation d'un tel procédé non envisageable.

I.4.B.c Substrat de GOI

En 2001, Tezuka [68] propose une méthode pour la fabrication directe de substrat GOI. Le GOI (Germanium On Insulator) équivalent au SOI mais avec du Ge en surface active au lieu du silicium, est élaboré de la manière suivante (Fig. I.4.4) :

Premièrement, du $\text{Ge}_{0.1}\text{Si}_{0.9}$ est épitaxié sur du SOI, suivi d'une oxydation contrôlée entamée à haute température (900°C - 1050°C). Le résultat est que le Si est consommé par l'oxygène pour former du SiO_2 alors que le Ge migre vers le bas pour former une couche cristalline qui remplace le Si du SOI de départ.

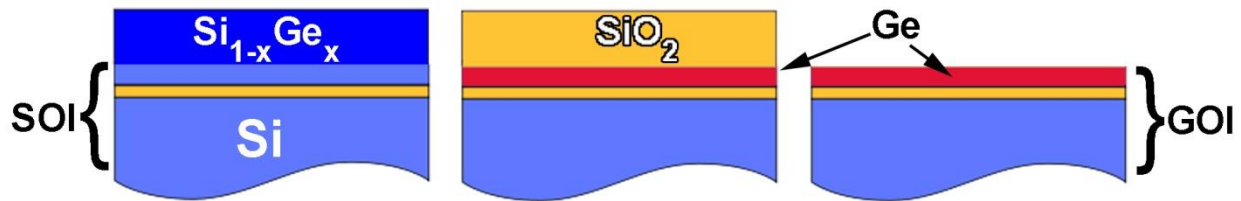


Figure I.4.4 : Etapes de la fabrication du GOI.

Cette technique est prometteuse mais a besoin encore de beaucoup de développements pour réduire la formation de macles, de fautes d'empilements mais surtout pour trouver une solution à la faible adhésion du Ge sur le SiO_2 du substrat.

I.4.B.d Oxyde perovskite sur Si

L'intégration de SC III-V sur Si via une couche tampon d'oxyde cristallin SrTiO_3 fut introduite vers 2001 par une équipe de Motorola [69]. Leur étude prétendant la croissance de GaAs avec une densité de dislocations très faible (10^5 cm^{-2}) reste controversée. Les procédés de fabrication utilisés par cette équipe ont été gardés secrets. Plusieurs équipes ont travaillé sur le sujet, telles Dimoulas et al. [70] et Schroeder et al. [71] qui ont travaillé sur l'intégration de Ge sur Si. L'INL est l'un des laboratoires leader dans le domaine de l'épitaxie d'oxyde sur Si. Récemment, des études ont été menées pour l'intégration de SCs III-V sur Si (G.Saint-Girons et al. [72]), via un buffer de SrTiO_3 ou de Gd_2O_3 . Des hétérostructures à base de puits quantiques d' InAsP/InP ont été élaborées selon cette voie pour conduire à des résultats très encourageants [73-76].

I.4.C Techniques de collage

Nous pouvons diviser les techniques de collage en deux catégories : les collages directs et les collages via une couche intermédiaire.

I.4.C.a Collage direct

Le collage direct consiste à mettre en contact deux surfaces, de substrats différents, parfaitement polis pour les relier par les forces de Van der Waals [77]. L'étape 1 de la procédure est la préparation des deux substrats à coller. Les substrats sont traités chimiquement pour éliminer toute sorte de contamination qu'elle soit carbonée ou métallique. Ensuite, la surface est bombardée par des ions argon pour minimiser au mieux la rugosité. L'étape 2 consiste à rapprocher et à aligner les deux surfaces à coller tout en les gardant séparées mécaniquement sur les bords (Fig.I.4.5a). Puis (étape 3), une pression est appliquée pour mettre en contact le centre des deux surfaces. Des liaisons de type Van der Waals sont créées au point de contact. Enfin, les séparateurs mécaniques sont retirés pour que la formation de liaison se propage du milieu jusqu'au bord (Fig.I.4.5b). L'interface qui en résulte est généralement homogène, robuste et ne contient pas de poche de gaz. Pour certains substrats, des recuits plus ou moins hauts en température sont pratiqués pour changer le type de liaison et renforcer encore l'adhésion.

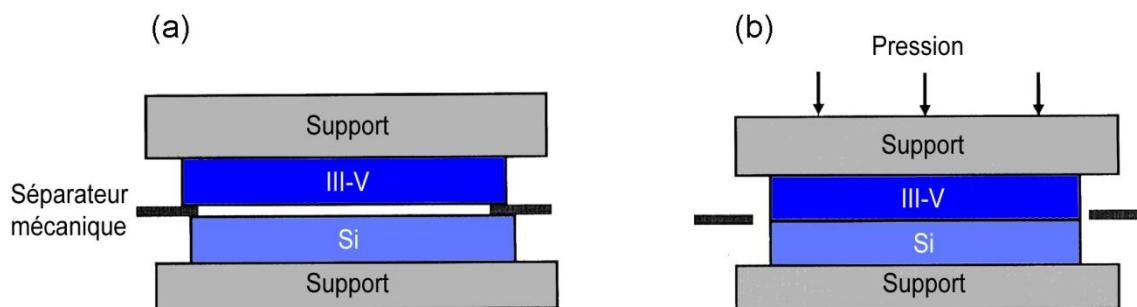


Figure I.4.5 : Etapes du processus de collage direct de substrat.

I.4.C.b Le collage par couche intermédiaire

Dans le collage par couche intermédiaire, un matériau métallique (Au) ou du verre est d'abord déposé à l'interface des deux substrats à coller. Le matériau utilisé comme adhésif doit être compatible chimiquement avec les deux surfaces et doit avoir une température de fusion inférieure à celles des deux substrats. Une pression est ensuite exercée tout en chauffant l'ensemble à une certaine température pour laquelle l'adhésif est ramolli et des liaisons chimiques sont créées [78]. Le point clé dans les techniques de collage n'est pas le collage en lui-même mais l'exfoliation de la partie non désirée du substrat donneur.

Les premières solutions consistaient à inclure une couche d'arrêt au-dessous des parties à conserver et d'attaquer chimiquement le reste du substrat sachant que la partie utile est protégée.

Le domaine d'application de cette technique est très étroit à cause de la nécessité de la présence de la couche d'arrêt. Le coût du procédé est très lourd, le reste du substrat donneur étant perdu. D'autres techniques plus élaborées surmontent ces limitations comme le Smart Cut™ proposé par M.Bruel du LETI en 1995 [79].

La Smart Cut™ se fait en 5 étapes (Fig. I.4.6):

- 1- Encapsulation du substrat III-V par un diélectrique (habituellement le SiO_2).
- 2- Implantation du substrat donneur (III-V) avec de l'hydrogène.
- 3- Collage du substrat III-V sur un substrat Si.
- 4- Traitement thermique entre 200°C et 700°C conduisant l'hydrogène implanté à créer des microfissures ce qui engendre la séparation au niveau de la zone implantée.
- 5- Lissage mécanique et chimique de la surface III-V fendue.

Le grand avantage de la Smart Cut™ est que la partie non utilisée du substrat donneur est conservée ce qui représente un gain en matériau utilisé.

Les couches III-V obtenues par collage sont d'une très bonne qualité. Cependant la technologie est limitée par la petite taille des substrats donneurs (III-V), un coût élevé et une certaine complexité liée aux différentes étapes du procédé.

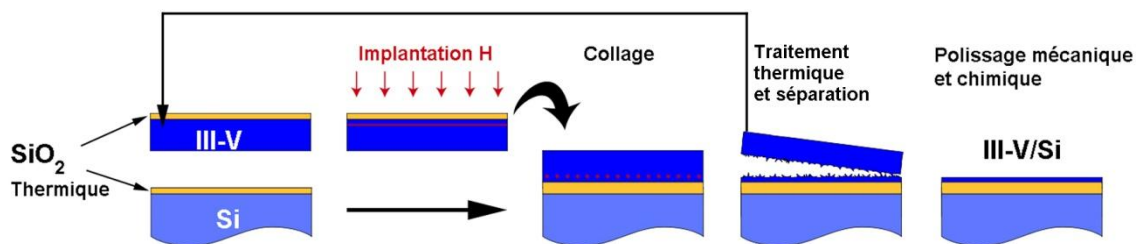


Figure I.4.6 : Les 5 étapes du processus de report Smart Cut™.

I.5 Objectif de la Thèse

Après avoir exposé l'intérêt de l'intégration des SCs III-V sur Si et décrit les principaux problèmes posés tant du point de vue de la physique que de l'élaboration, nous avons détaillé les différentes stratégies suivies depuis une vingtaine d'années pour contourner ces difficultés. Dans cette dernière partie, nous présentons l'approche choisie dans le cadre du projet BIQUINIS pour tenter de résoudre aussi bien les problèmes d'interface entre le SC III-V et Si que ceux de l'élaboration des SCs III-V/Si.

I.5.A Choix des BQs

Nous avons vu dans la partie I.2 que les simulations prédisent une interface de type I entre l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ($0.3 < x < 1$) et le Silicium si l'épaisseur de ce dernier ne dépasse pas 2 nm. Contrairement au Si, l'InGaAs doit être assez épais (au moins 3-4 nm) pour réduire au plus le confinement et garder le caractère visé de l'interface.

D'un autre côté, l'épaisseur de l'InGaAs est beaucoup plus grande que l'épaisseur critique à partir de laquelle des dislocations sont générées. A partir de là, il est clair que le recours au mode de croissance 3D pour fabriquer des BQs d'InGaAs sur Si est nécessaire.

A cause du fort désaccord de paramètre de maille, il est possible de fabriquer des BQs d'InGaAs sur Si sans passer par une couche de mouillage. Similairement au modèle de l'élasticité établi pour calculer l'épaisseur critique dans le cas d'une couche bidimensionnelle, nous pouvons estimer le diamètre maximal d'un îlot 3D non disloqué. Numériquement, la valeur trouvée pour le diamètre critique d'un îlot 3D d'InAs est voisin de 3-4 nm.

Bien que les simulations numériques de la partie I.2 aient été établies pour une couche 2D d'InGaAs, nous considérons que l'augmentation de l'énergie de gap de l'InGaAs due au confinement latéral dans les BQs n'est pas assez forte pour changer la nature de l'offset.

L'effet laser étant recherché, il faut souligner qu'une densité élevée de BQs ($10^{11} / \text{cm}^2$) est nécessaire. Le phénomène d'amplification en dépend d'une manière critique. Nous visons donc a priori la structure suivante (Fig.I.5.1) : Des BQs d'In(Ga)As insérées dans un puits quantique de Si dans une barrière de SiO_2 , l'ensemble sur un support de Si.

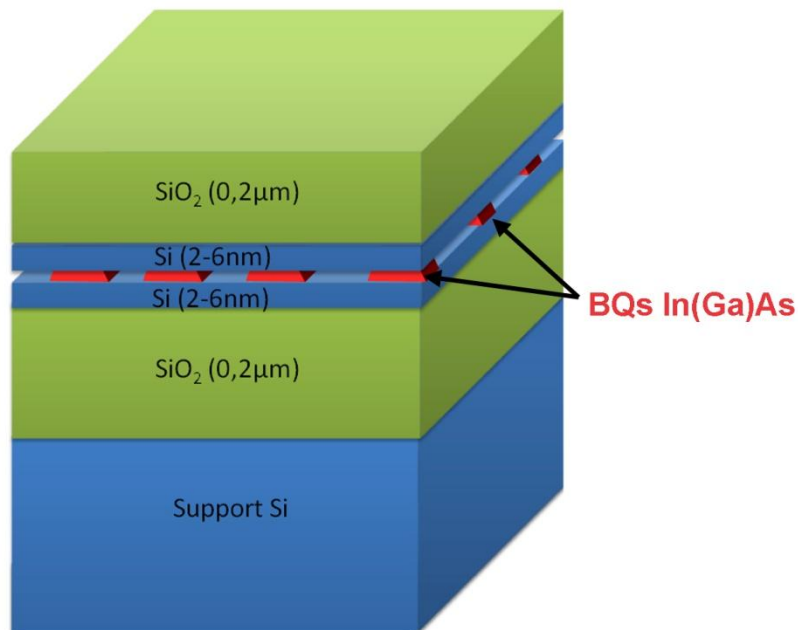


Figure I.5.1 : Structure visée dans le projet BIQUINIS.

I.5.B Choix du démonstrateur

La structure visée (Fig.I.5.1) devant conduire à un effet laser, la technologie qui nous est apparue la plus adaptée est celle à base de microdisque.

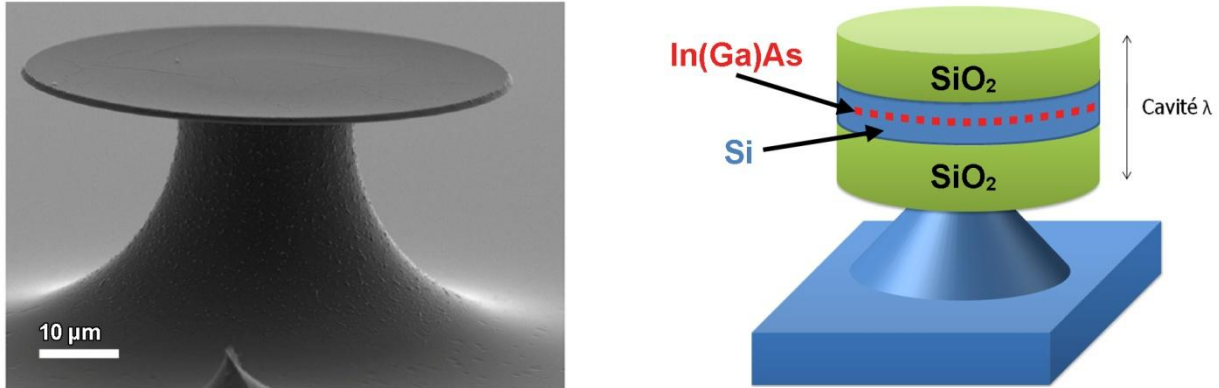


Figure I.5.2 : Microdisque $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ gravé par lithographie par V.Calvo et al. au CEA-Leti (travail non publié, voir [80] des mêmes auteurs) et schéma du démonstrateur visé.

Le microdisque (Fig.I.5.2) est une cavité optique bidimensionnelle à modes de galerie. Quand un émetteur de lumière est placé dans une cavité optique et que la longueur d'onde d'émission est accordée au mode propre de la cavité, il y a possibilité d'exalter le phénomène d'émission stimulée. En effet, si les porteurs de charges sont pompés (optiquement ou électriquement) de l'état fondamental jusqu'à un état excité, une désexcitation d'un porteur par émission spontanée à la bonne longueur d'onde dans le plan de la cavité va générer une lumière qui va perdurer dans la cavité, à la manière des ondes stationnaires, beaucoup plus de temps que n'importe quelle lumière émise dans une autre direction ou avec une autre longueur d'onde. Cette lumière résonnante aura une forte chance d'induire une émission stimulée par un autre porteur déjà en état excité. L'émission stimulée produit une lumière identique à celle qui l'induit et ainsi de suite. Ainsi, un régime d'amplification s'établit : c'est l'effet laser [81]. Contrairement au laser classique directionnel, le laser à microdisque fonctionne sur des modes de galerie qui possèdent un diagramme de rayonnement très peu directif, la lumière étant émise uniformément autour du disque. Une des manières d'exploiter de tels composants repose sur le couplage de la lumière vers des canaux tels que des guides d'ondes.

I.5.C Etapes de réalisation et travail de thèse

Partant d'un substrat de SOI standard, la procédure pour aboutir au laser final sera la suivante :

Etape 1 : oxydation contrôlée du SOI standard et gravure de cet oxyde pour obtenir une couche de Si de 2 nm.

La technique utilisée pour obtenir du Si d'épaisseur 2 nm est l'amincissement par oxydation thermique contrôlée et gravure. La procédure consiste à oxyder par étape la couche superficielle (100-200 nm de Si) d'un substrat industriel de SOI dans un four sous flux d'oxygène à 900°C. Après chaque étape, la silice formée en surface est gravée chimiquement (HF) et, l'épaisseur de la couche active est mesurée par ellipsométrie [82]. La vitesse d'oxydation est choisie très lente ce qui permet de contrôler précisément l'épaisseur oxydée (Fig.I.5.3).

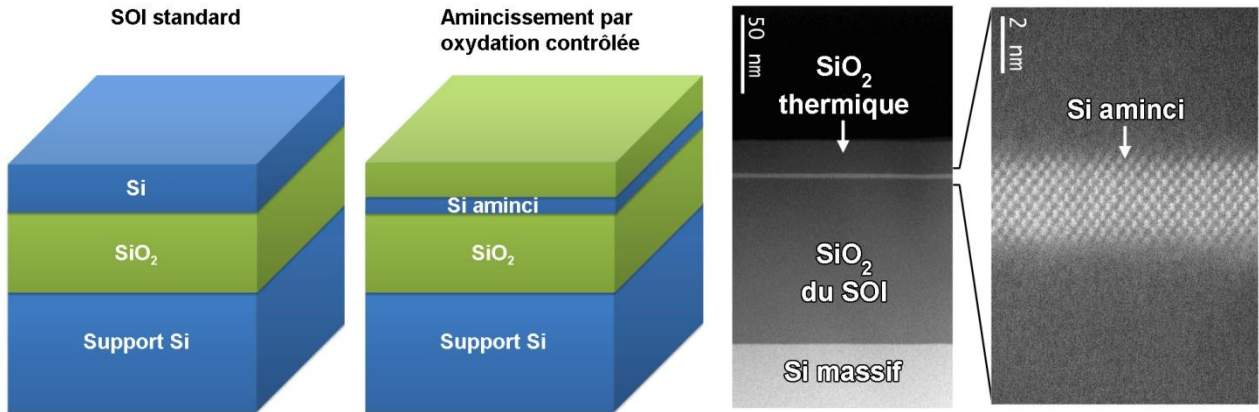


Figure I.5.3 : Schémas et image TEM [38] d'un substrat SOI standard aminci par oxydation thermique.

Étape 2 et 3 : préparation de la surface du SOI aminci pour qu'elle soit apte à l'épitanie de BQs d'InGaAs de diamètre 3-4 nm (Fig.I.5.4).

Pour fabriquer des BQs avec les caractéristiques requises, il faut contrôler la quantité de matière déposée à la monocouche près (épaisseur équivalente pour une couche 2D). L'EJM est une technique de croissance qui permet une telle précision. Avant de pouvoir utiliser l'EJM pour faire la croissance des BQs d'InGaAs dans l'étape 3, il faut a priori nettoyer le substrat de SOI aminci ayant une couche superficielle de SiO₂ (étape 2).

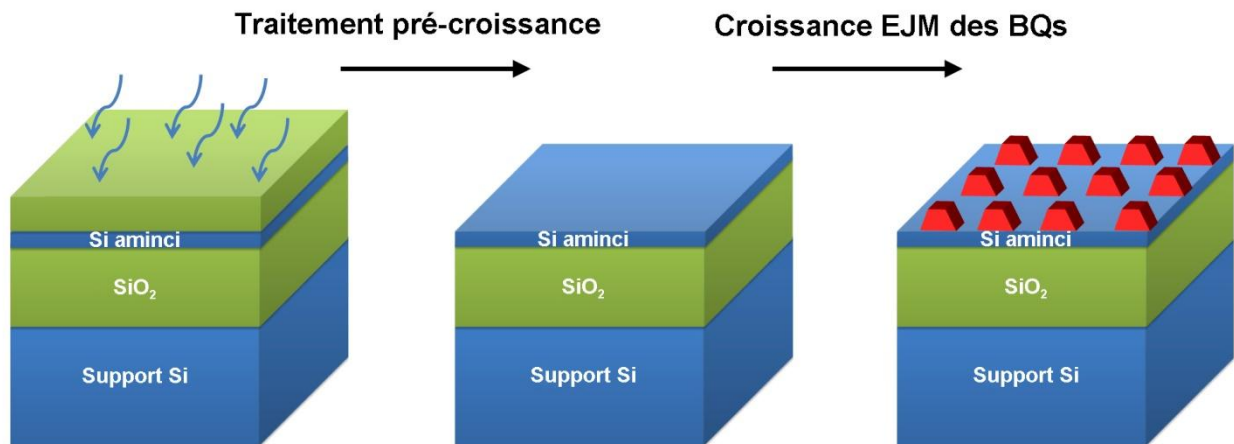


Figure I.5.4 : Schéma simplifié des étapes pré-croissance des BQs d'In(Ga)As.

Etape 4, 5 et 6 : encapsulation Si, dépôt de SiO₂ et gravure d'un microdisque.

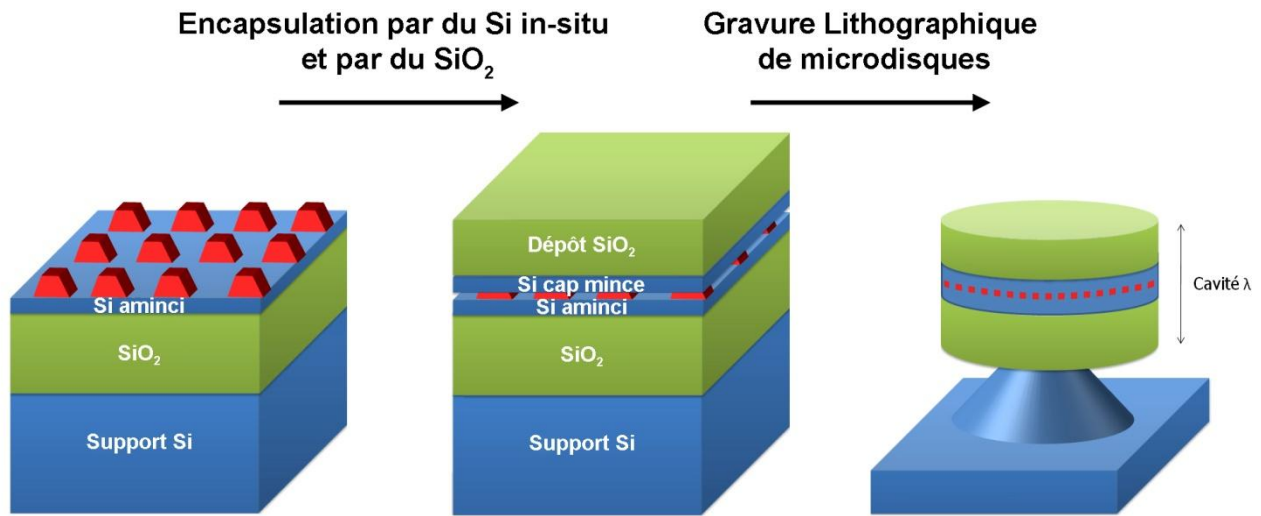


Figure I.5.5 : Schéma simplifié des étapes post-croissance des BQs d'In(Ga)As.

Comme nous avons opté pour une structure symétrique, nous poursuivons l'élaboration par une encapsulation in-situ des BQs d'InGaAs par une couche de Si de 2 nm. Une couche de SiO₂ est ensuite déposée dans un réacteur PCVD (Plasma assisted Chemical Vapor phase Deposition).

La dernière étape d'élaboration consiste à réaliser une gravure lithographique sur la structure obtenue après l'étape 5. Cette procédure classique permet d'obtenir les microdisques désirés.

Les étapes 1 et 6 sont maîtrisées par V. CALVO du CEA-Leti-SINAPS (laboratoire partenaire dans le projet). Les autres étapes 2 à 5 ainsi que la caractérisation optique des structures élaborées ont été réalisées à l'INL. Ce travail a été financé par l'ANR PNANO dans le cadre du projet BIQUINIS (2008-2011).

Chapitre II: Boîtes quantiques III-V par EJM (ou MBE)

II.1	Introduction	49
II.2	La fabrication des boîtes quantiques.....	49
II.3	Principe de la croissance épitaxiale	50
II.3.A	Cinétique de la croissance	52
II.3.A.a	L'adsorption et la désorption.....	52
II.3.A.b	La diffusion de surface	53
II.3.A.c	L'incorporation.....	53
II.3.A.d	Modèle de Lewis-Campbell.....	54
II.3.A.e	Modèle de Cohen.....	56
II.3.B	Approche thermodynamique	56
II.3.B.a	ΔG_1 : Énergie de sursaturation.....	57
II.3.B.b	ΔG_2 : Énergies de surface et d'interface	58
II.3.B.c	ΔG_3 : Énergie élastique.....	59
II.3.B.d	Énergie libre totale.....	60
II.4	Techniques expérimentales	61
II.4.A	L'épitaxie par jets moléculaires	61
II.4.B	Principe de la diffraction RHEED	64
II.4.B.a	Qualité cristalline.....	65
II.4.B.b	Oscillations RHEED et vitesse de croissance.....	66
II.4.B.c	Diagramme RHEED en fonction du mode de croissance.....	67
II.4.B.d	Evolution du paramètre de maille et relaxation.....	68
II.5	Etat de l'art sur la croissance des BQs d'In(Ga)As/Si.....	68

II.1 Introduction

Ce chapitre est partagé en trois parties principales. La première partie est consacrée à la description des principes de la croissance épitaxiale qui permettra d'appréhender les différents mécanismes à prendre en compte pour l'élaboration de boîtes quantiques (BQs) selon un mode de croissance tridimensionnel (3D). La deuxième partie est consacrée à la présentation des techniques expérimentales que nous avons utilisées que sont, l'épitaxie par jets moléculaires (EJM) pour l'élaboration des BQs d'In(Ga)As/Si et la diffraction RHEED en particulier pour l'identification des modes de croissance. La troisième partie est consacrée à un rapide état de l'art des résultats déjà obtenus dans d'autres laboratoires au début de ce travail sur la croissance auto-organisée des boîtes quantiques (BQs) d'InAs/Si.

II.2 La fabrication des boîtes quantiques

Avant de présenter les principes et les techniques expérimentales de l'épitaxie, nous mentionnerons d'abord les différentes méthodes de fabrication des BQs qui ont été développées depuis les années quatre-vingt.

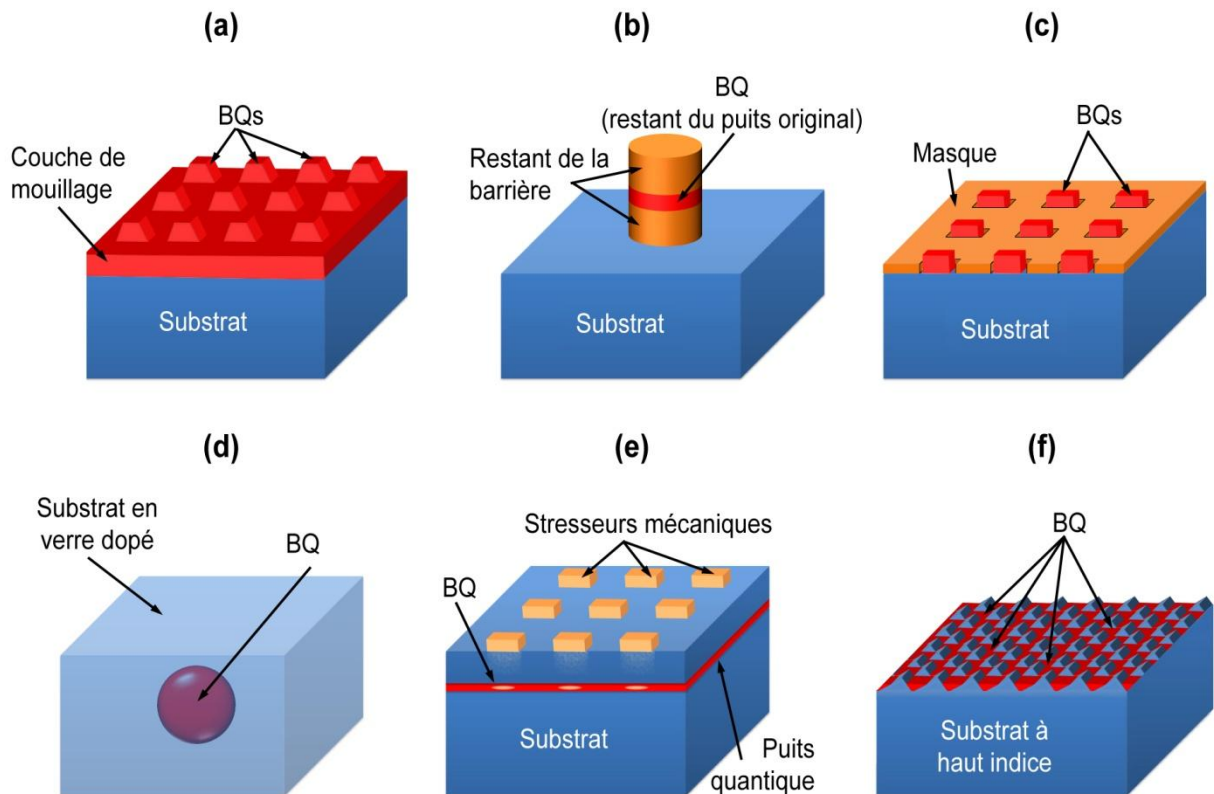


Figure II.2.1: Différentes techniques de fabrication de BQs : (a) épitaxie directe, (b) gravure lithographique de PQ, (c) épitaxie sur substrat structuré, (d) précipitation dans un substrat dopé après recuit, (e) confinement par modulation mécanique du gap et (f) épitaxie sur substrat à haut indice.

L'une des premières méthodes de fabrication de boîtes a été la gravure lithographique (une méthode dite descendante ou Top-down) (Fig.II.2.1b) [83]. Cette méthode consiste à fabriquer d'abord des puits quantiques par MBE ou par CVD. Les puits sont ensuite structurés latéralement et en profondeur, par lithographie et gravure. Cette méthode onéreuse fournit des BQs avec des dimensions latérales plutôt grandes (> 50 nm) qui souffrent de surfaces défectueuses causées par la gravure, ce qui dégrade leurs propriétés optiques.

On peut citer également la croissance épitaxiale de BQs sur des surfaces de haut indice ((311)B, (111)A, ... etc.) (Fig.II.2.1f) [84] ou sur des substrats pré-structurés (surface gravée avec des trous sphériques, cubiques ou en tétraèdre) (Fig.II.2.1c) qui constituent des techniques alternatives qui font toujours l'objet de nouvelles études. Il faut souligner que ces substrats sont en général coûteux et de petite taille, ce qui limite leurs applications potentielles.

Une autre méthode largement répandue dans la fabrication de BQs est le recuit de substrat en verre dopé aux constituants du SC voulu [85]. Cette technique utilisée industriellement pour la fabrication de filtres à base de SCs II-VI est intrinsèquement limitée par le type de matériaux concernés (uniquement pour les verres et leurs dopants II-VI).

Des techniques plus originales, comme le confinement latéral par modulation locale du gap d'un puits quantique, à l'aide de contraintes mécaniques (par croissance de matériau désaccordé en maille sur la surface) [86] ou électrostatiques (par des grilles métalliques en surface), restent dédiées à la science. Les procédés de fabrication étant lourds à mettre en place.

Enfin, la méthode de fabrication des boîtes quantiques la plus utilisée de nos jours est la croissance directe par MBE ou par CVD (Fig.II.2.1a). La technique de fabrication directe (méthode dite ascendante ou bottom-up) exploite la présence de contraintes imposées par le substrat sur la couche épitaxiée (à cause d'une différence de paramètre de maille). Le matériau déposé, afin de minimiser l'énergie, relaxe la contrainte par formation d'îlots 3D qui augmentent sa surface libre. Les îlots 3D se forment instantanément selon un mode de croissance Volmer-Weber, ou bien après le dépôt d'une couche de mouillage selon le mode Stranski-Krastanov. Dans les deux cas, ils peuvent s'auto-organiser en taille et en position sur la surface. C'est cette dernière méthode que nous avons donc utilisée pour la fabrication des BQs d'InAs/Si.

II.3 Principe de la croissance épitaxiale

L'épitaxie (du grec epi : sur et taxi : mise en ordre) exploite la propriété qu'un cristal 'A' déposé sur un autre cristal 'B' s'arrange de telle façon que leur réseau cristallin montre une certaine continuité.

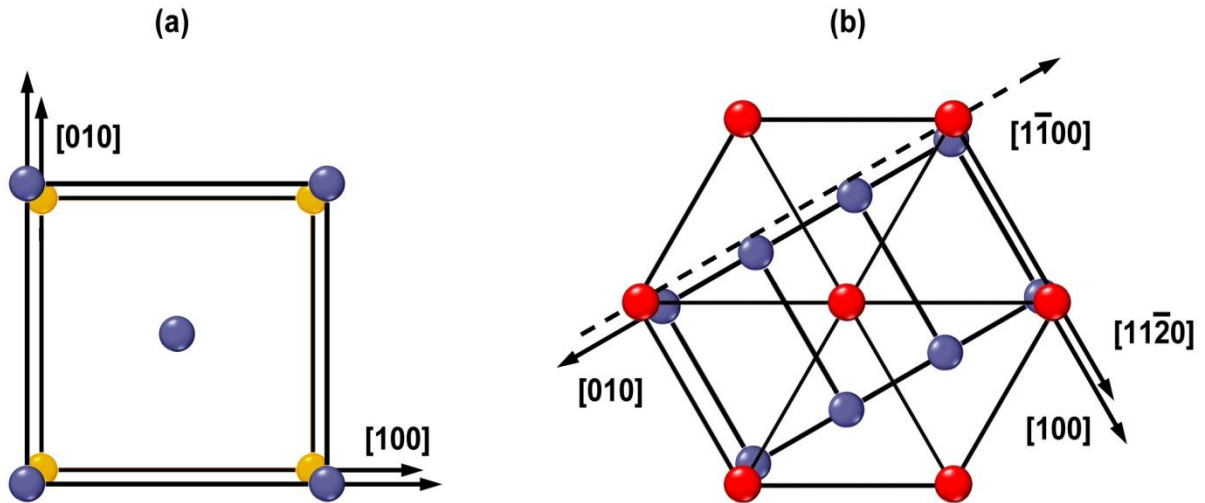


Figure II.3.1: Exemple d'épitaxie de deux cristaux ayant le même type de réseau (cubique à faces centrées) (a), et ayant deux structures différentes (cubique pour l'un et hexagonale pour l'autre) (b).

Formellement on dit que deux cristaux A et B sont en relation d'épitaxie lorsqu'on peut définir un plan cristallographique commun à l'interface A/B et lorsqu'il existe dans ce plan deux directions cristallographiques communes. Cet énoncé établi par Royer [87] est schématisé dans la figure II.3.1. On retrouve une croissance épitaxiale lors de la transformation d'un état désordonné de la matière (liquide ou gaz) en un état cristallin, le procédé se déroulant sur une surface elle-même cristalline.

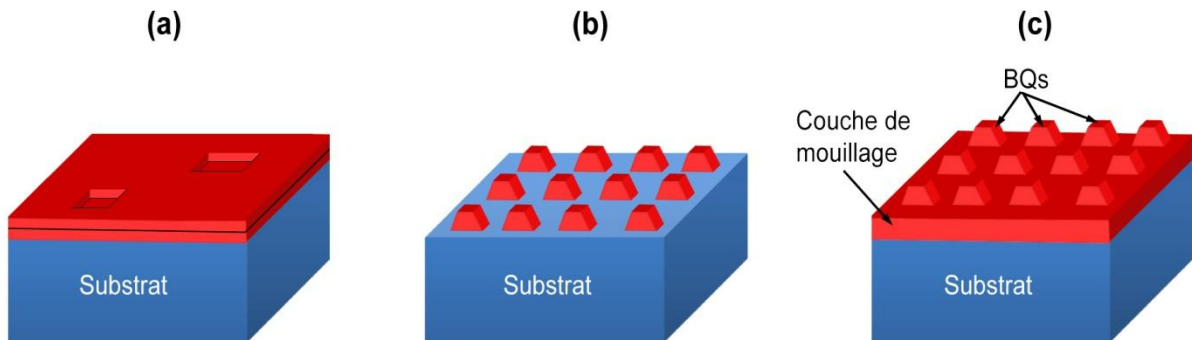


Figure II.3.2: Les trois modes de croissance : Frank-Van der Merwe F-VdM (a), Volmer-Weber VW (b) et Stranski-Krastanov SK. (c).

Expérimentalement plusieurs modes de croissance ont été observés. Les plus connus sont :

Le mode de croissance bidimensionnel '2D' (Fig.II.3.2a) ou couche par couche appelé Frank Van der Merwe (FVdM) [88]. Ce mode sert essentiellement à fabriquer des jonctions PN et des puits quantiques.

Le mode de croissance 3D (Fig.II.3.2b) connu sous le nom de Volmer-Weber (VW) [89] sert à fabriquer des boîtes quantiques.

Le mode mixte Stranski-Krastanov (SK) (Fig.II.3.2c) qui débute par une croissance 2D et se poursuit en croissance 3D après une certaine épaisseur critique (H_{3D}) [90].

On peut cerner deux approches physiques différentes et complémentaires pour décrire et modéliser les mécanismes de la croissance épitaxiale.

La première, basée sur la cinétique, est essentiellement pédagogique et a aussi la capacité de décrire certains systèmes où les effets des sites d'incorporation préférentielle sur le substrat sont dominants. Cette approche, pour cause de complexité, ne prend pas en compte différents aspects importants de la croissance tels que les contraintes et les énergies d'interface. D'où la nécessité d'un autre moyen de description plus simple à mettre en œuvre (comme la méthode Monte-Carlo cinétique...).

La deuxième approche est thermodynamique. C'est une adaptation des modèles décrivant la condensation d'un gaz sur une surface. La surface du substrat est considérée parfaite, sans sites de germination préférentielle. Cette méthode a l'avantage de pouvoir bien décrire les différents modes de croissance trouvés expérimentalement, par une simple démarche qui consiste à trouver la configuration minimisant l'énergie du système.

II.3.A Cinétique de la croissance

Quand les atomes d'une phase vapeur arrivent sur une surface, une multitude de phénomènes peut avoir lieu [91].

II.3.A.a L'adsorption et la désorption

Les atomes peuvent subir des chocs élastiques et rebrousser chemin, ou ils peuvent être capturés par la surface, on parle alors d'adsorption. Dans le cas général un atome adsorbé est au début, uniquement physisorbé. Un transfert électronique entre l'atome et la surface n'a pas lieu et cet atome bénéficie d'une mobilité. Après un certain temps, appelé durée de vie, l'atome physisorbé peut, soit trouver un site d'incorporation (bord ou coin de marche) où il peut être chimisorbé (un transfert de charge a lieu entre l'atome et la surface), soit désorber de la surface. Un autre phénomène peut aussi avoir lieu quand des atomes se retrouvent agglomérés sur une surface. Si leur quantité est assez élevée, ils peuvent former un centre de germination stable.

Tous ces phénomènes représentés sur la figure II.3.3a sont facilement décrits qualitativement mais sont plus compliqués à traduire mathématiquement. Le cristal de Kossel montré dans la figure II.3.3b est une structure fictive qui simplifie la modélisation de la croissance épitaxiale. Chaque unité élémentaire possède au début (avant incorporation) 6 liaisons libres (suivant les 3 directions de l'espace). La force d'adhésion d'une unité sur le cristal est proportionnelle au nombre de liaisons formées, donc au nombre de proches voisins. Ainsi on distingue 3 faces principales du cristal de Kossel : 1- la face K, très rugueuse où toute unité y arrivant sera liée au moins par 3

liaisons. 2- la face F idéalement lisse avec une seule liaison possible pour les éventuelles unités arrivantes. 3- la face S présentant des marches. Les bords de marches offrent des sites ayant aux moins deux liaisons non saturées.

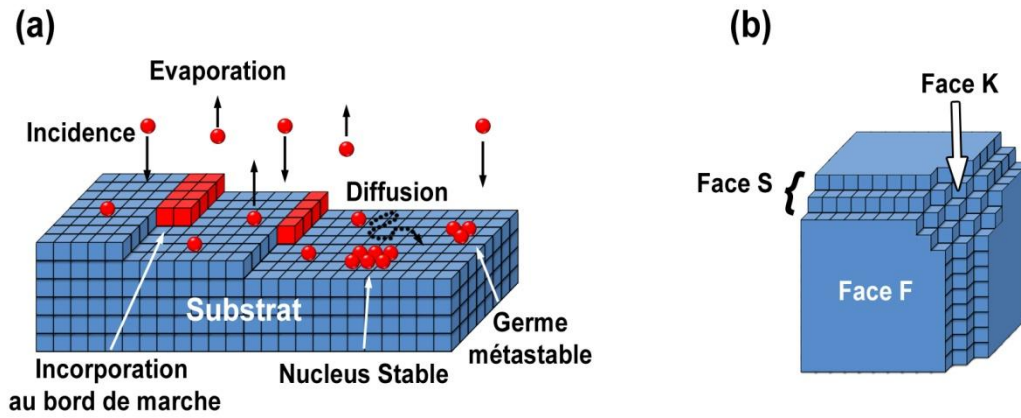


Figure II.3.3: Les différents mécanismes microscopiques se produisant à la surface pendant la croissance (a) et le cristal de Kossel [92] avec trois types de face (b).

II.3.A.b La diffusion de surface

Les atomes subissant un choc élastique avec la surface ne jouent aucun rôle dans la croissance. Pour un atome physisorbé, la durée de vie moyenne τ_a , avant qu'il ne soit désorbé, est liée à l'énergie de liaison de cet atome avec la surface [93]. On peut écrire τ_a sous la forme :

$$\tau_a = \frac{e^{E_a/KT}}{\nu}$$

Où E_a est l'énergie de liaison de l'atome à la surface, ν la fréquence de saut des barrières de diffusion.

La distance quadratique moyenne parcourue par l'atome sur la surface durant le temps τ_a est donnée par la relation d'Einstein (dérivé de son étude sur le mouvement Brownien [94]) :

$$\bar{x}^2 = d^2 D \tau_a$$

Avec d le degré de liberté et D le coefficient de diffusion égal au produit de la fréquence de saut ν par la probabilité de franchir une barrière de diffusion énergétique de hauteur E_d :

$$D = \nu e^{-E_d/KT}$$

D'où

$$\bar{x}^2 = d^2 \nu e^{E_a - E_d/KT}$$

II.3.A.c L'incorporation

Deux cas se présentent selon qu'un atome donné a une distance de diffusion quadratique moyenne x inférieure ou supérieure à la distance jusqu'à un site préférentiel d'incorporation. Si l'atome est proche d'un site préférentiel (distance $< x$) il est fort probable qu'avec un mouvement aléatoire il

rencontre ce site et participe à la croissance. Les sites d'incorporation les plus fréquents sont les bords et les coins de marches [95].

Un cas extrême de l'incorporation sur site préférentiel est la croissance sur une face 'K' du modèle de Kossel [92]. La cinétique de la croissance se résume alors à la différence entre le nombre de particules arrivant sur la surface et le nombre de particules désorbées. Même pour les surfaces vicinales les plus rugueuses ce modèle reste loin de la réalité.

La surface d'un substrat réel, même pour le plus lisse, est toujours formée d'une multitude de terrasses et de marches. Donc, quand la longueur de diffusion x des atomes est supérieure à la longueur moyenne des terrasses, une croissance par avancée de marche a lieu.

Il faut souligner que la probabilité d'incorporation, sur une marche, d'un atome provenant de la terrasse inférieure n'est pas toujours identique à celle d'un atome venant de la terrasse supérieure. En effet un atome de la terrasse supérieure doit passer une certaine barrière de potentiel (barrière d'Ehrlich-Schwoebel [96, 97]) pour s'incruster dans le gradin, contrairement au cas d'un atome de la terrasse inférieure.

Dans certain cas, les marches ne se comportent plus comme des sites d'incorporation. La « transparence » des marches du Si à haute température est un exemple d'un tel comportement [98].

Si des atomes sont éloignés des sites préférentiels d'incorporation, ils vont diffuser sur la surface, se rencontrer et former des germes métastables. Quand un germe atteint une taille critique, il va se développer définitivement. La croissance sur une face F idéale du cristal de Kossel ne peut se dérouler que par ce mécanisme.

Sur un substrat réel, si la longueur de diffusion des adatoms est inférieure à la taille des marches, les atomes qui sont loin des bords (distance $> x$) vont participer à la croissance par germination d'îlots.

Dans ce qui suit, je vais décrire deux modèles cinétiques intéressants. Par le premier, on peut estimer des densités réalistes d'îlots dans le cas de plusieurs systèmes de matériaux. Par le deuxième, on peut décrire les trois modes de croissance rencontrés (VW, SK et F-VdM).

II.3.A.d Modèle de Lewis-Campbell

Dans le modèle de Lewis et Campbell [99], on divise la surface où se déroule la croissance par site discret d'adsorption. Pour cela, à l'aide de la distance quadratique moyenne \bar{x} , on définit une surface moyenne de diffusion $S \propto \bar{x}^2 \propto D\tau_a (= e^{E_a - E_d / KT})$. Si chaque unité de surface contient N_0 site d'adsorption, la surface S contient $S.N_0 = m$ sites. (d'où $D \propto \frac{m}{N_0 \cdot \tau_a}$).

(Tous les paramètres sont déjà définis dans la partie « diffusion de surface » de ce paragraphe).

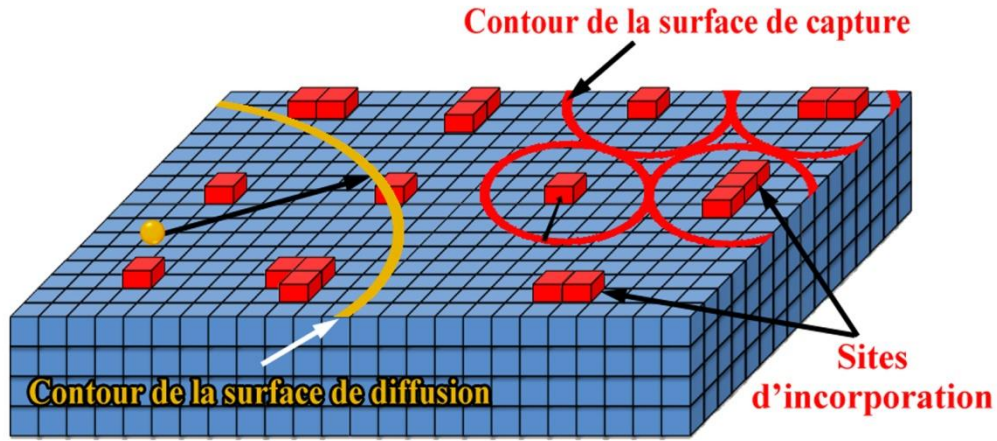


Figure II.3.4: Schématisation des notions de surfaces de diffusion et de capture.

Quand il y a plusieurs sites d'incorporation contenus dans la surface S , le temps de capture τ_c devient inférieur à la durée de vie moyenne τ_a . Pour un flux F d'atomes incidents, la densité d'atomes libres sur la surface est $N_l = F \cdot \tau_c$. Dans ce cas, on définit « m_c » le nombre de sites parcourus par un atome avant d'être incorporé et on l'associe à une surface de capture (Fig.II.3.4). Un atome adsorbé sur la surface S_c est toujours incorporé d'où :

$$S_c = \frac{m_c}{N_0} \quad (\text{avec } S_c \propto D \tau_c \Rightarrow D \propto \frac{m_c}{N_0 \cdot \tau_c})$$

En comparant les deux relations de la diffusion $D \propto \frac{m}{N_0 \cdot \tau_a} \propto \frac{m_c}{N_0 \cdot \tau_c}$ on obtient $m_c \propto \frac{m \cdot \tau_c}{\tau_a}$.

Pour une croissance à relativement basse température on peut négliger la désorption.

Au bout d'un certain temps les germes stables, qui servent comme sites d'incorporation pour les adatoms libres, atteignent une taille limite et une densité de saturation. Dans ces conditions, chaque nouvel atome libre sur la surface va être capturé par un seul site d'incorporation de taille proche de S_c . La densité d'atomes libres est dans ce cas égale à la densité de saturation :

$$N_s = N_l = F \cdot \tau_c$$

Cette même densité de saturation est la densité des germes (ou îlots) formés, qui est équivalente à $1/S_c$. D'où on a

$$N_s = \frac{1}{S_c} = \frac{N_0}{m_c} \propto \frac{N_0 \cdot \tau_a}{m \cdot \tau_c} \propto \frac{N_0 \cdot \tau_a \cdot F}{m \cdot N_s} \Rightarrow N_s^2 \propto \frac{F}{D}$$

Cette équivalence est plus connue sous sa forme générale $N_s \propto \left(\frac{F}{D}\right)^\alpha$

La variation de la densité des îlots en fonction de la température et du flux d'éléments incidents (ou vitesse de croissance) suit bien cette relation pour différents systèmes de matériaux comme l'InAs/GaAs ou le Ge/Si.

II.3.A.e Modèle de Cohen

Dans le modèle de Cohen et al. [100] une équation cinétique régit le recouvrement des couches successives de la surface. Ce modèle est développé à partir du bilan des flux des matériaux alimentant une couche 'n'. L'équation s'écrit :

$$\frac{d\theta_n}{dt} = \frac{(\theta_{n-1} - \theta_n)}{\tau} + k \cdot (\theta_{n+1} - \theta_{n+2}) \cdot (\theta_{n-1} - \theta_n) - k \cdot (\theta_n - \theta_{n+1}) \cdot (\theta_{n-2} - \theta_{n-1})$$

avec θ_n le taux de recouvrement de la couche n, τ le temps pour compléter un plan en entier (donc une monocouche) et k une constante de diffusion de surface.

Le premier terme de droite correspond à la partie du flux arrivant sur la couche n-1 et qui alimente directement la croissance de la couche n. le deuxième terme est la contribution des atomes libres de la couche n+1 (non recouverts par la couche n+2) qui peuvent diffuser jusqu'à la couche n. le dernier terme correspond aux atomes libres de la couche n (non recouverts par la couche n+1) qui s'échappent dans la couche n-1.

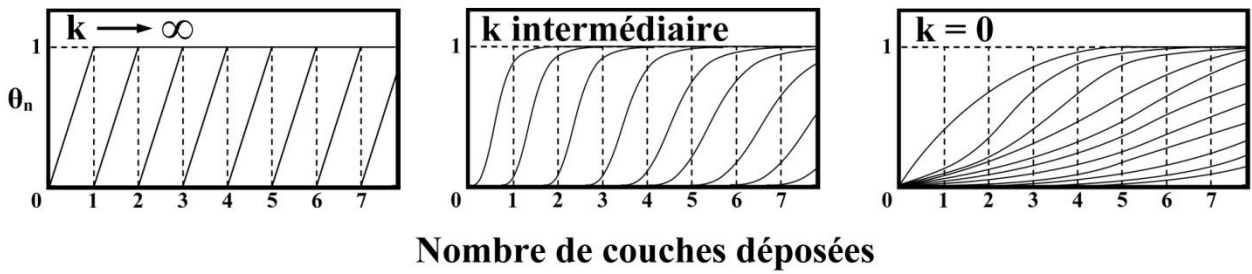


Figure II.3.5: Le recouvrement θ en fonction du nombre de couches déposées montrant différents modes de croissance.

La résolution de cette équation (analytiquement pour certaines valeurs de k et numériquement pour les autres valeurs) fait apparaître trois comportements différents du système. On retrouve une croissance de type 2D (F-VdM) pour k infini, une croissance en îlot 3D (VW) pour k nul et une croissance SK pour tout k intermédiaire (Fig.II.3.5).

Dans certains cas de croissance, cette description peut sembler valide. Mais, comme elle est basée sur un nombre réduit d'hypothèses physiques, elle ne peut pas expliquer les situations où des phénomènes autres que la diffusion régissent le comportement du système (comme l'effet des contraintes).

II.3.B Approche thermodynamique

Dans l'approche thermodynamique, comme déjà mentionné, on considère la croissance sur une face F du cristal de Kossel. La surface n'ayant pas de sites d'incorporation préférentielle, les

approches cinétiques décrites plus haut deviennent inadaptées.

La force motrice de l'épitaxie, vue comme un processus de condensation d'une phase gazeuse en une phase cristalline, est la réduction d'énergie (ou d'énergie libre) du système qui va lui être associée pour atteindre son état d'équilibre [101]. Cette énergie libre peut être décomposée en plusieurs parties, chacune engendrée par un phénomène distinct. Dans le cadre de cette description, on limitera à trois le nombre de paramètres agissant sur l'énergie libre [102, 103] :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Le premier terme ΔG_1 correspond à l'influence de la différence de potentiel chimique entre le système contenant le gaz exerçant une certaine pression sur le substrat et le système à l'équilibre constitué du substrat et du dépôt avec sa vapeur saturante.

Le second terme ΔG_2 est relatif au changement d'énergie dû au remplacement de la surface du substrat par la surface du dépôt et une interface entre le substrat et le dépôt.

Le dernier terme ΔG_3 provient de l'énergie élastique accumulée lors de la création de plusieurs couches contraintes du dépôt sur le substrat.

Nous allons exprimer les termes ΔG_1 , ΔG_2 et ΔG_3 en fonction des paramètres du système.

II.3.B.a ΔG_1 : Énergie de sursaturation

La pression de vapeur saturante « P_{eq} » est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase solide (ou liquide). Si la pression partielle « P » de la phase gazeuse est inférieure à la pression de vapeur saturante, il y a sublimation. D'une manière opposée, si P dépasse P_{eq} , il y a condensation, donc croissance homoépitaxiale. Le facteur $S = \frac{P}{P_{\text{eq}}}$ est appelé

facteur de sursaturation [104].

Durant la condensation, il y a migration des atomes ou molécules de la région de la phase gazeuse vers le substrat. Ainsi en 1876, J.W. Gibbs [105] définit le potentiel chimique par analogie aux potentiels mécaniques. A température constante ce potentiel s'écrit :

$$\mu(P) = K.T.\ln(P)$$

La différence entre le potentiel chimique du système à la pression P et son potentiel chimique à l'équilibre s'écrit :

$$\Delta\mu(P) = K.T.\ln(P) - K.T.\ln(P_{\text{eq}}) = K.T.\ln(S)$$

Dans le cas de l'homoépitaxie, où il n'y a création ni de surface différente ni d'interface et où le dépôt croît sans présence d'énergie élastique, la variation de l'énergie libre du système se réduit à l'influence de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ ($\Delta\mu$ par unité de volume).

$$\Delta G = \Delta G_1 = (\Delta\mu_{\text{eq}} - \Delta\mu).V = -\Delta\mu.V \text{ (à l'équilibre } S=1 \text{ et } \Delta\mu_{\text{eq}} = 0).$$

Où V est le volume total de la partie déposée.

II.3.B.b ΔG_2 : Énergies de surface et d'interface

Dans le cas de l'hétéroépitaxie, il faut prendre en compte le travail de formation des surfaces et interfaces. La densité d'énergie de surface γ_A (abusivement appelée énergie de surface) d'un matériau A semi-infini est équivalente à la moitié de l'énergie nécessaire pour couper en deux le même matériau infini [106, 107]. Quand on met deux matériaux semi-infinis différents en contact, l'énergie d'adhésion β n'est pas égale à la somme des énergies de surface de A et de B.

$\beta \neq \gamma_A + \gamma_B$ (sauf si A et B sont identiques).

On définit alors, l'énergie d'interface A/B (Fig.II.3.6) comme étant la différence entre la somme des énergies de création des deux matériaux d'une part et de leur énergie d'adhésion d'autre part :

$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$. Cette relation est connue sous le nom de relation de Dupré [108].

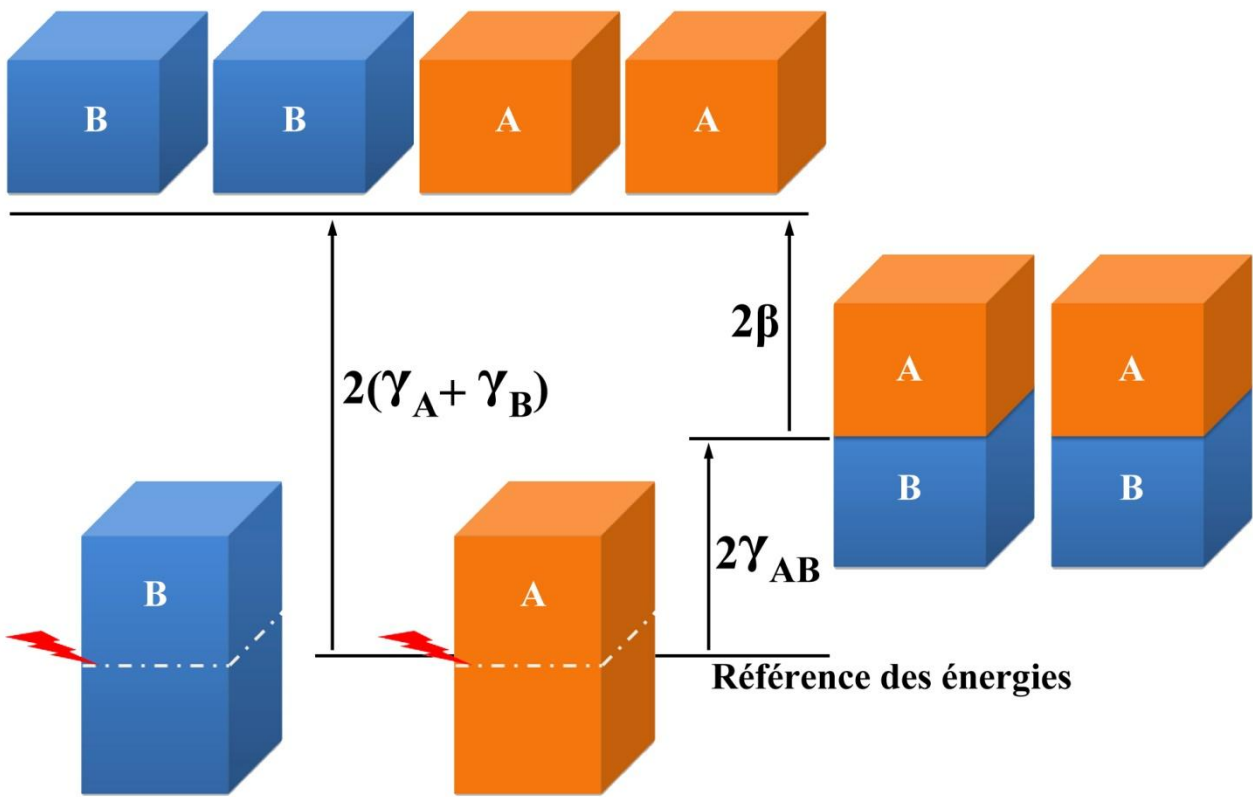


Figure II.3.6: Processus fictif [106, 107] imaginé pour établir la relation liant les énergies de surface et d'interface.

Dans le cas d'une hétéroépitaxie d'un matériau A sur un matériau B, une partie de la surface de B est remplacée par une interface A/B et une surface de A est créée. Le bilan énergétique de ce processus s'écrit : $\Phi = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B = 2\gamma_A - \beta$.

En remarquant que $2\gamma_A$ est l'énergie de cohésion de A, et β l'énergie d'adhésion de A sur B, il en découle que Φ est le coefficient de mouillage (Fig.II.3.7a).

Quand β est nul ($\Phi = 2\gamma_A$), il n'y a pas d'adhésion entre A et B et le cristal A, condensé en phase gazeuse, est libre.

Pour Φ positif ($0 < \Phi < 2\gamma_A$), la croissance est tridimensionnelle et l'angle de contact entre A et B varie en fonction de Φ .

Enfin, pour Φ négatif ($2\gamma_A < \beta$), la croissance se déroule couche par couche.

Pour le calcul de ΔG_2 , on considère une forme générale des germes, constituée de n couches bidimensionnelles de surface L^2 et d'un îlot cubique 3D par-dessus, de taille latérale l et de hauteur h (Fig.II.3.7b).

Le travail de formation des surfaces devient :

$$\Delta G_2 = \Phi \cdot (S_{2D} + S_{3D}) + \gamma'_A \cdot S_{3D\text{-latérale}}$$

Avec $S_{2D} = L^2 - l^2$, $S_{3D} = l^2$, γ'_A l'énergie de surface des faces latérales du germe et $S_{3D\text{-latérale}} = m \cdot h \cdot l$ (m entier : nombre de faces latérales)

$$\Delta G_2 = \Phi \cdot L^2 + m \cdot \gamma'_A \cdot h \cdot l$$

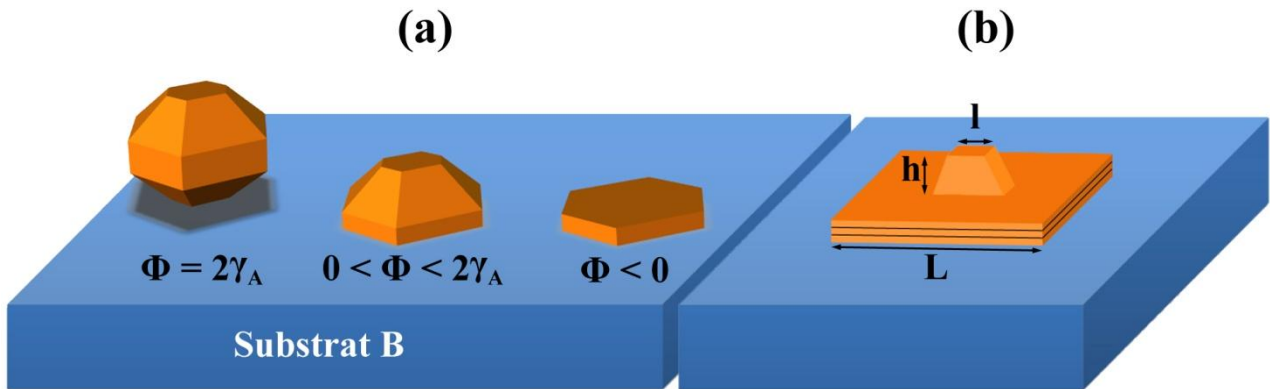


Figure II.3.7: Condensation d'un cristal en fonction du coefficient de mouillage Φ (a) et forme générale du germe utilisé dans notre étude (b).

II.3.B.c ΔG_3 : Énergie élastique

Ce terme prend en compte l'énergie élastique induit par un désaccord de paramètre de maille entre le matériau déposé et le substrat :

On a déjà vu, au chapitre I (I.3.A), que le désaccord de paramètre de maille entre le matériau déposé et le substrat est défini par : $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a}$

Au début de la croissance, le matériau déposé A prend le paramètre de maille du substrat B.

La loi de Hooke de la force de rappel élastique appliquée au matériau A s'écrit :

$$\varepsilon = \mathbf{Y} \cdot \sigma \text{ (ainsi } \sigma = \mathbf{Y}^{-1} \cdot \varepsilon = \frac{\nu}{1-\nu^2} \cdot \varepsilon)$$

Avec ε le tenseur de déformations, σ le tenseur des contraintes, \mathbf{Y} la matrice des modules de Young qui, analogiquement à la constante de ressort K , contient l'information sur la déformation

du matériau suite à une contrainte, et enfin \mathbf{v} la matrice des coefficients de Poisson qui relie la déformation dans une direction à la déformation dans une autre direction.

En considérant que le matériau est isotrope, la densité volumique d'énergie élastique emmagasinée est donnée par [109] :

$$E = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \frac{Y}{1 - \nu^2} \varepsilon^2$$

Le facteur $\frac{1}{2}$ disparaît à cause de la contrainte biaxiale. Le module d'Young et le coefficient de Poisson ne sont plus des matrices.

Quand le matériau relaxe élastiquement, l'énergie emmagasinée diminue d'un facteur R qui dépend de la façon dont il relaxe :

$$E_{\text{relaxée}} = E \cdot R \text{ avec } 0 < R < 1.$$

Enfin, pour le calcul de ΔG_3 , il faut tenir compte du volume de la couche 2D contrainte et de l'îlot 3D relaxé élastiquement, d'où :

$$\Delta G_3 = E [n \cdot a \cdot L^2 + h \cdot l^2 \cdot R]$$

II.3.B.d Énergie libre totale

En introduisant le rapport d'aspect $r=h/l$ et V_{3D} le volume de l'îlot, on peut écrire l'énergie libre totale :

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Delta G = -\Delta\mu(V_{3D} + L^2 n a) + \Phi \cdot L^2 + m \cdot \gamma'_A \cdot V_{3D}^{2/3} \cdot r^{1/3} + E(V_{3D} \cdot R + n a L^2)$$

Pour trouver l'état d'équilibre du système, l'énergie libre ΔG doit être minimisée par rapport aux variables n , V et r , on résout :

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right|_{V,r} = 0, \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial V} \right|_{n,r} = 0 \text{ et } \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{n,V} = 0$$

Les résultats généraux sont résumés comme suit :

- La croissance 2D est obtenue pour $\Phi < 0$. Dans ce cas, la croissance a lieu s'il y a sursaturation par rapport à l'énergie élastique E emmagasinée dans des couches bidimensionnelles ($\Delta\mu > E$). La croissance 2D ne s'arrête qu'après la transformation totale du gaz en cristal. Le système aura une moindre énergie pour $V_{3D}=0$, aucun îlot 3D ne sera formé : c'est le mode F-VdM. Il faut savoir qu'après un nombre plus ou moins grand de monocouches, l'énergie élastique devient énorme et le système relaxe plastiquement en créant des défauts.

- La croissance 3D est obtenue pour $\Phi > 0$. Dans ce cas, la croissance est possible s'il y a sursaturation par rapport à l'énergie du cristal relaxé. En effet ceci se traduit dans les équations par $V > 0$ si $\Delta\mu > E \cdot R$.

L'énergie d'un îlot augmente dans un premier temps en fonction du volume (V_{3D}), pour diminuer après avoir atteint un maximum pour V_{3D} égal au volume critique des germes stables.

- La croissance SK se déroule de la manière suivante :

Au début, une croissance 2D est réalisée avec la condition $\Delta\mu < E$.

A chaque nouvelle couche déposée, l'énergie minimale de cristallisation augmente jusqu'à ce qu'elle devienne supérieure à $E.R$ (énergie d'un îlot relaxé). La croissance se poursuit alors par la formation d'îlots 3D relaxés (qui minimisent l'énergie du système) avec la condition

$$E.R < \Delta\mu < E$$

II.4 Techniques expérimentales

II.4.A L'épitaxie par jets moléculaires

L'épitaxie par jets moléculaires est parmi les méthodes les plus avancées et les plus précises pour la fabrication de structures nanométriques. Cette technique a été développée en 1970 par l'équipe d'A.Y.Cho et J.R. Arthur au sein du « Bell Telephone Laboratories » [110]. La chambre d'épitaxie est une enceinte où règne un vide très poussé voisin de $10^{-10} - 10^{-11}$ torr (appelé ultra-vide ou Ultra High Vacuum-UHV). Le substrat monocristallin, fixé au centre de l'enceinte, est porté à la température de croissance. Le substrat est ensuite exposé à différents flux d'éléments constitutants. Ces éléments vont réagir et s'incorporer sur la surface du substrat.

Les principaux avantages de l'EJM par rapport aux autres techniques sont :

- 1- La précision sur la quantité de matière déposée. En effet les vitesses de croissance utilisées en EJM sont typiquement de l'ordre de $0.2MC.s^{-1}$ à $1MC.s^{-1}$.
- 2- La propreté de la surface réactive dans l'enceinte qui est assurée par le vide extrême qui y règne.
- 3- Les flux arrivant sur le substrat sont moléculaires ou atomiques et ont un comportement balistique à cause du vide poussé. Les molécules qui ne participent pas à la croissance sont rapidement capturées par les parois. D'où la possibilité de réaliser des couches de différents SCs avec des interfaces abruptes, en alternant l'ouverture et la fermeture de caches des différentes sources.
- 4- L'UHV permet l'utilisation de différentes techniques d'observation et de caractérisation in-situ. La plus utilisée est la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante ou RHEED (pour Reflexion High Energy Electron Diffraction) que je détaillerai dans la section suivante. Plusieurs techniques de spectrométrie de masse peuvent être utilisées pour connaître la composition chimique des espèces présentes dans l'enceinte pendant la

croissance. Les propriétés optiques de la surface épitaxiée sont parfois sondées par réflectométrie RDS (Reflectance Difference Spectroscopy).

Le réacteur utilisé dans le cadre de cette thèse est de type Riber2300 destiné à la croissance des SCs III-V et doté (spécialement pour la thèse) d'un canon à électrons destiné à l'épitaxie du silicium. Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes parties (Fig.II.4.1) de ce réacteur d'épitaxie en parcourant les étapes depuis l'introduction d'un substrat jusqu'à la croissance.

SAS d'introduction :

L'échantillon est fixé par des cavaliers sur un support en molybdène (couramment appelé molyblock) et mis dans un SAS équipé d'une pompe turbomoléculaire.

Module de transfert :

Dans le module de transfert, un four est utilisé pour dégazer l'échantillon et son support à une température proche de 200°C afin de réduire au maximum la présence d'espèces contaminantes et de vapeur d'eau dans le réacteur. Le module de transfert est équipé d'une pompe ionique qui maintient le vide à 10^{-9} torr. Un chariot glissant sert à acheminer les molyblocks vers le réacteur. Un réacteur plasma pour les dépôts chimiques et un spectromètre de photoélectrons X (XPS) sont aussi connectés au module de transfert.

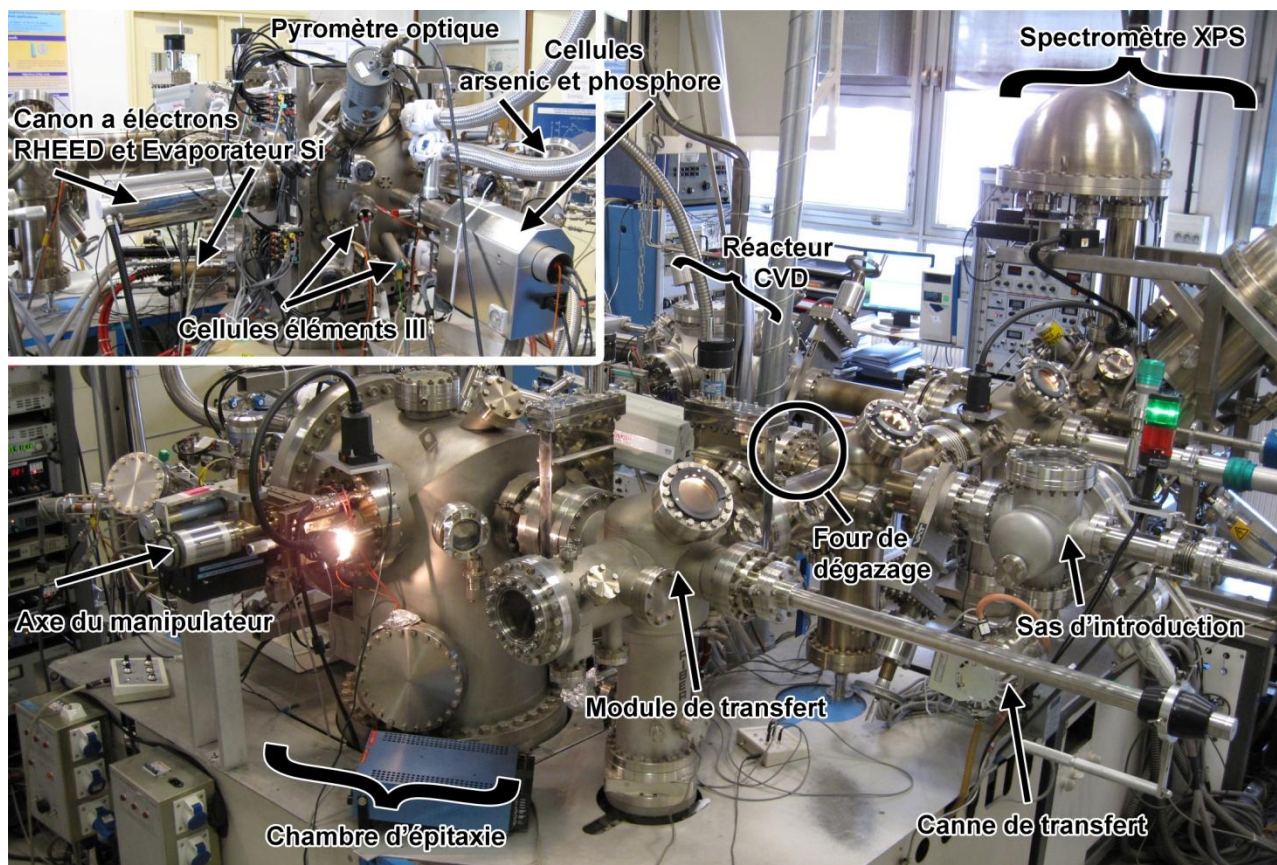


Figure II.4.1: Le réacteur d'épitaxie RIBER2300 (R2) et l'ensemble UHV de l'INL sur lequel a été réalisé ce travail.

Réacteur (ou chambre) d'épitaxie :

Dans la chambre d'épithaxie, le molybblock est fixé sur un manipulateur pouvant pivoter pour mettre la surface de l'échantillon en face des sources d'éléments. On peut également faire tourner le molybblock sur lui-même pour homogénéiser la croissance. Derrière le molybblock se trouve un four résistif qui sert à chauffer le substrat (il peut atteindre 850°C), et un thermocouple pour mesurer la température. Un pyromètre optique nous aide aussi à préciser la température du substrat pendant la croissance.

Le vide dans la chambre d'épithaxie est encore plus poussé (10^{-10} - 10^{-11} torr) que dans le module de transfert. Ceci est possible grâce à des panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide et à l'apport d'un sublimateur de titane, qui s'ajoutent au pompage ionique.

Les sources d'éléments solides (In, Ga, Al) sont des cellules d'effusions de type Knudsen [111]. Un filament chauffe l'élément très pur placé dans un creuset en nitrure de bore. La température de la cellule est contrôlée très précisément à l'aide d'un régulateur et d'une sonde (thermocouple). Le flux est proportionnel à la température de la cellule et une jauge à ionisation Bayard-Alpert [112, 113] sert à mesurer les pressions équivalentes dans les flux (PEF ou BEP en anglais pour Beam Equivalent Pressure) parvenant au substrat.

La cellule d'arsenic est équipée d'un cracker qui chauffe les molécules As_4 jusqu'à 720°C, pour les dissocier en deux molécules As_2 qui sont plus réactives pour la croissance.

L'épithaxie « classique » des SCs III-V est basée sur le principe proposé par K. Günther en 1958 [114, 115]. La température d'évaporation des éléments III (T_{III}) étant supérieure à la température de sublimation des éléments V (T_V) on peut choisir une température de substrat intermédiaire telle que : $T_V < T_C < T_{III}$. Dans ces conditions, tous les éléments III qui atteignent la surface y sont adsorbés, on dit que leur coefficient de collage est égal à 1. D'un autre côté, comme $T_V < T_C$, les éléments V ne peuvent s'incorporer que s'ils forment une liaison chimique avec des éléments III présents sur la surface. De cette manière, en imposant un rapport de flux V/III élevé ($\gg 1$) la stœchiométrie est assurée tout le long de la croissance. Une des conséquences de cette propriété est que la vitesse de croissance d'un composé III-V est fixée par le flux d'éléments III.

La chambre est aussi équipée d'un canon à électrons qui peut facilement vaporiser le silicium fournissant ainsi des flux raisonnables permettant la croissance de couches assez épaisses (l'épithaxie du silicium sera discutée en détail dans la partie encapsulation).

Enfin le flux de chaque cellule (par suite de l'alimentation de la croissance par un élément) peut être interrompu et relancé indépendamment à l'aide d'un système de caches rapides commandés par un contrôleur, lui même relié à un ordinateur pour l'automatisation de leurs ouvertures et fermetures.

La chambre est équipée d'un système RHEED pour l'observation et le contrôle de l'épithaxie in-situ. Dans la partie suivante, nous décrirons le principe de fonctionnement du RHEED ainsi que quelques méthodes d'analyse qui délivrent des informations importantes sur le déroulement de la croissance.

II.4.B Principe de la diffraction RHEED

Le système de diffraction RHEED est composé d'un canon à électrons, d'un écran phosphorescent et d'une caméra CCD. Les électrons sont accélérés avec une tension proche de 30 kV. Le faisceau interagit avec la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence rasant (1 à 3°) pour être en partie diffusé, le reste étant transmis, réfléchi ou diffracté. La figure de diffraction est la projection sur l'écran fluorescent de l'intersection du réseau réciproque de la structure cristalline étudiée avec la sphère d'Ewald associée aux électrons incidents. Les parties réfléchie et diffractée forment respectivement la tache spéculaire et la figure de diffraction sur l'écran fluorescent. La caméra CCD capture l'image et envoie le signal à l'ordinateur où il sera traité à l'aide d'un logiciel développé par C. Botella à l'INL.

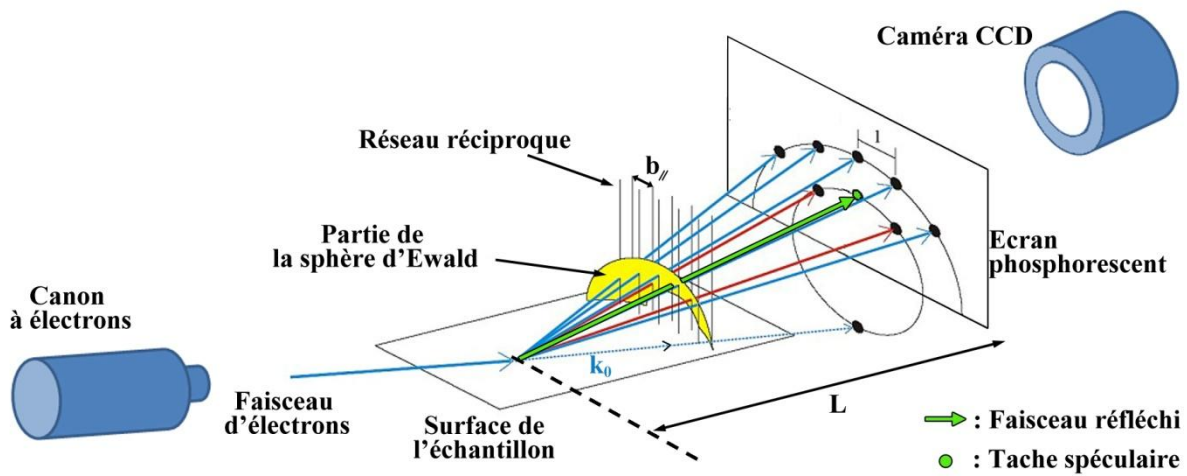


Figure II.4.2: Schéma du système RHEED et principe de la diffraction de surface.

La diffraction peut être intuitivement interprétée comme étant due à l'interaction entre les ondes monochromatiques réfléchies sur les plans atomiques d'un réseau cristallin [10]. Si la différence de marche, en un point de l'espace, entre deux chemins différents parcourus par une onde contient un nombre entier de longueurs d'onde, on a une interférence constructive. Et dans le cas d'un nombre impair de demi-longueurs d'onde, on se retrouve avec une interférence destructive. Ceci exprime la condition de diffraction de Bragg qui s'écrit : $2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$

Où d est la distance entre deux plans du réseau, θ l'angle d'incidence et λ la longueur d'onde.

En réalité la diffraction en un point de l'espace résulte de l'interaction de toutes les ondes provenant de tous les atomes du cristal. Pour faciliter la tâche, la condition de Bragg a été généralisée dans l'espace réciproque des vecteurs d'onde. Cette reformulation est connue sous le nom d'équation de Laue : $\mathbf{G} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}_0$.

La différence entre le vecteur d'onde du faisceau diffusé (\mathbf{k}') et celui du faisceau incident (\mathbf{k}_0) doit être égale à un vecteur du réseau réciproque pour qu'il y ait interférence constructive. Quand on ne considère que la diffusion élastique (diffusion Rayleigh), on a $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}_0|$. Pour trouver les directions de diffraction il suffit de tracer la sphère centrée en un point du réseau réciproque et de

rayon $|k_0|$ appelé sphère d'Ewald. A chaque intersection de cette sphère avec le réseau réciproque, la condition de Laue est vérifiée et une tache est formée dans la direction du vecteur k' correspondant (Fig.II.4.2).

L'incidence rasante du faisceau d'électrons dans la diffraction RHEED en fait une technique de diffraction par réflexion qui ne sonde que quelques monocouches à la surface. Le réseau de la partie sondée est assimilé à un réseau 2D. Le réseau réciproque est alors composé de tiges perpendiculaires à la surface de l'échantillon. Pour une surface réelle présentant une rugosité de surface, ces tiges présentent un certain diamètre. La sphère d'Ewald présente elle-même une certaine épaisseur associée à la dispersion en énergie des électrons incidents. Enfin, dans le cas de la diffraction d'électrons, le rayon de la sphère d'Ewald étant très grand comparé aux dimensions propres des tiges du réseau réciproque, l'intersection est composée de taches très allongées qui s'apparentent à des raies de diffraction. La diffraction RHEED est devenue un outil essentiel de l'épitaxie car elle fournit beaucoup d'informations sur la croissance et cela en temps réel [116].

II.4.B.a Qualité cristalline

Le diagramme RHEED reflète l'état cristallin de la surface sondée.

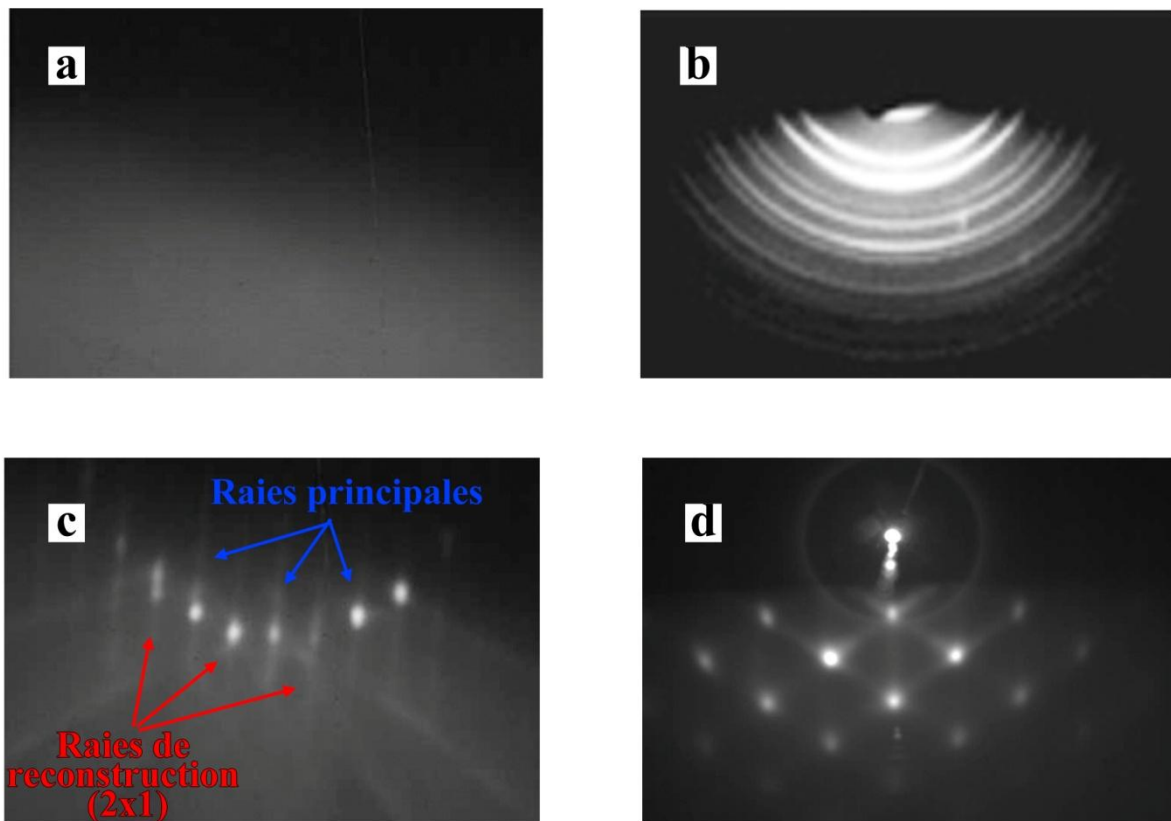


Figure II.4.3: Diagramme RHEED d'une surface amorphe (a), polycristalline (b) [117], monocristalline lisse suivant [100] (c) et monocristalline rugueuse (d) suivant [100].

Si la surface est monocristalline sur toute la section examinée et si cette surface est lisse (mais non idéalement plane), le diagramme RHEED présente des raies de diffraction comme sur la figure II.4.3c. Parfois on peut voir des raies obliques appelées lignes de Kikuchi [118]. Ces lignes sont dues à la canalisation des électrons dans le réseau direct de la surface reflétant une excellente planéité.

Nous pouvons aussi avoir des informations sur la propreté de la surface. En effet les raies de reconstruction (2x1) présentes sur la figure II.4.3c indiquent que la surface du Si(100) est en moyenne exempte d'espèces chimiques étrangères.

Quand la surface est rugueuse (ou quand il y a des îlots 3D) la diffraction se fait en transmission à travers les rugosités (ou les îlots 3D) et le diagramme RHEED est constitué de taches (dénommées taches de Bragg) correspondant aux différents plans du réseau 3D direct. Dans la figure II.4.3d nous pouvons voir un exemple de taches de Bragg relatives aux différents plans cristallographiques d'îlots d'InAs épitaxiés sur Si.

Pour les surfaces poly-cristallines qui diffractent dans toutes les directions, des anneaux dits de Debye-Scherrer apparaissent.

Enfin, si la surface est complètement amorphe, il n'y a pas de diffraction et il n'est observé qu'un fond continu diffus (Fig.II.4.3a).

II.4.B.b Oscillations RHEED et vitesse de croissance

Dans le cas de la croissance de type F-VdM (homoépitaxie de GaAs ou d'InP), l'intensité de la tache spéculaire oscille au début et s'amortit au bout d'un certain temps.

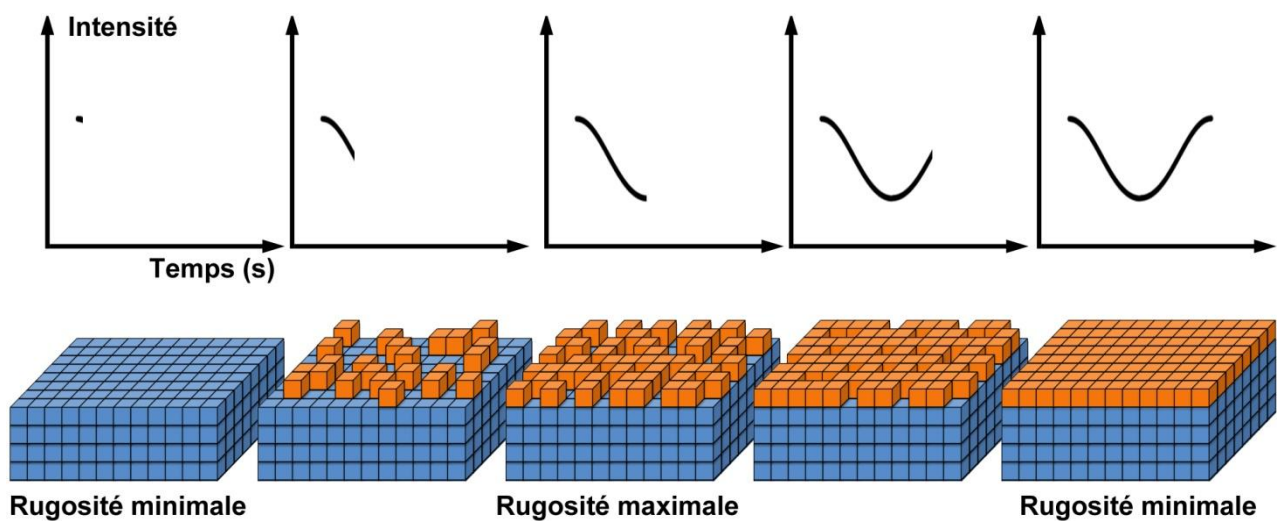


Figure II.4.4: Oscillation de l'intensité de la tache spéculaire due à la variation de la rugosité durant la formation d'une monocouche.

Effectivement, quand une monocouche est complète et parfaitement lisse la diffusion du faisceau à la surface est moindre et la réflexion est maximale. L'intensité de la tache spéculaire est donc maximale. Quand la monocouche suivante est à moitié complète, la rugosité, ainsi que la diffusion, sont maximales et la réflexion, ainsi que l'intensité de la tache spéculaire, sont à leur minimum (Fig.II.4.4). Une oscillation de l'intensité de la tache spéculaire s'observe donc au démarrage d'une croissance sur une surface lisse : ce sont les oscillations RHEED. Avec le temps de croissance, un régime stable de rugosité s'établit et l'oscillation s'amortit et disparaît.

Chaque période d'oscillation correspond à la croissance d'une monocouche du matériau déposé. Ainsi, il est possible de mesurer directement la vitesse de croissance de la couche épitaxiée.

II.4.B.c Diagramme RHEED en fonction du mode de croissance

Lors de la croissance en mode F-VdM, le diagramme RHEED conserve sa forme en raies jusqu'à la fin. Par contre dans certains cas, ces raies peuvent devenir de plus en plus diffuses, ce qui signifie que le dépôt perd sa qualité cristalline. Parfois les raies sont modulées par des surintensités ce qui reflète une transition vers un état plus rugueux de la surface.

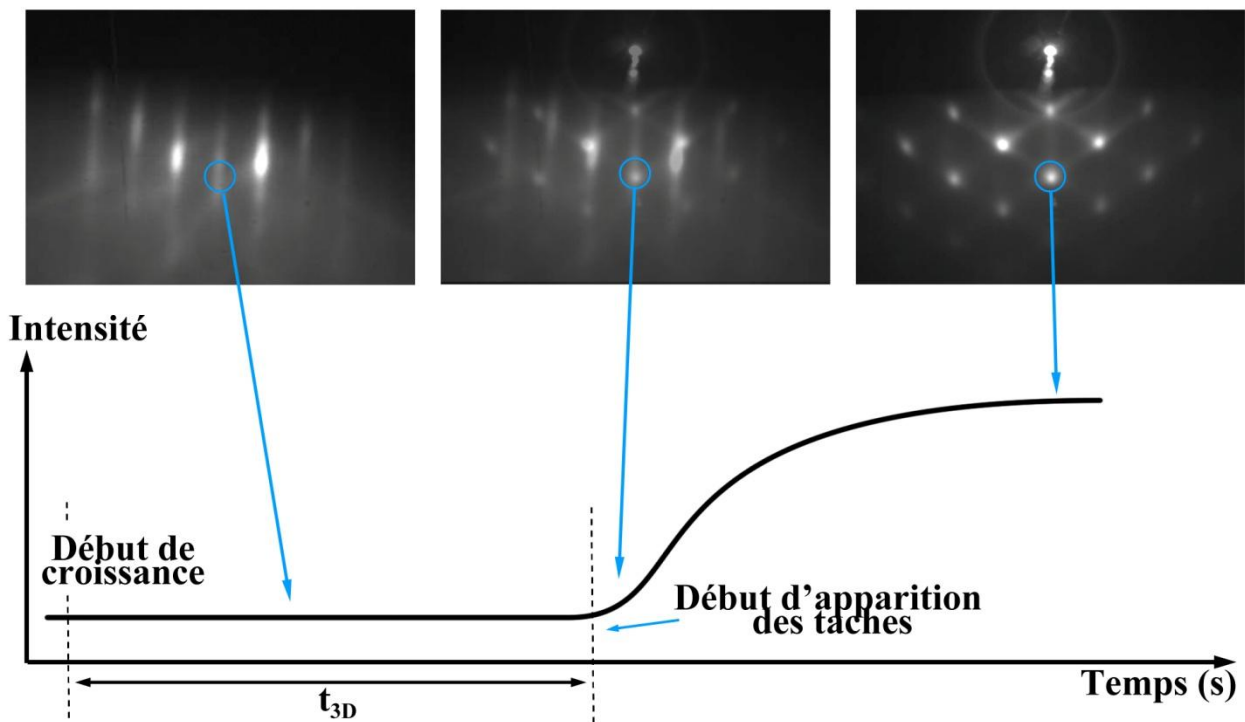


Figure II.4.5: Principe de la méthode de mesure du temps d'apparition d'une tache de Bragg.

Dans le cas d'une croissance VW le diagramme RHEED du substrat 2D, en forme de raies, se transforme très rapidement en taches de Bragg dès le début du dépôt.

Pour une croissance SK les taches de Bragg apparaissent après le dépôt de quelques monocouches.

Un traitement a posteriori (après enregistrement d'un film) de l'augmentation de l'intensité dans « une fenêtre » appropriée du diagramme RHEED permet de mesurer le temps d'apparition des taches (t_{3D}) et donc le temps correspondant à la transition 2D-3D du mode de croissance. Ceci permet de mesurer l'épaisseur critique $H_{3D} = V_c \cdot t_{3D}$ si on connaît la vitesse de croissance ' V_c ' (Fig.II.4.5).

II.4.B.d Evolution du paramètre de maille et relaxation

Dans le paragraphe précédent nous avons déjà évoqué le fait que lors d'une croissance F-VdM le diagramme RHEED conserve des raies de diffraction. Si le dépôt est contraint sur le substrat, au début de la croissance le paramètre de maille du dépôt dans le plan prend celui du substrat. Au fur et à mesure que la croissance évolue il y a relaxation des contraintes. L'écart entre deux raies principales successives du RHEED est inversement proportionnel au paramètre de maille $a_{||}$ dans le plan de la surface. En effet, on peut écrire [116] :

$$a_{||} = \frac{2\pi}{b_{||}} \text{ et pour un angle d'incidence très faible on peut approximer } b_{||} = \frac{d}{L} k_0 \Rightarrow a_{||} = \frac{2\pi \cdot L}{d \cdot k_0}$$

Avec : $a_{||}$ paramètre de maille dans le plan de la surface, $b_{||}$ paramètre du réseau réciproque, « d » écart mesuré entre deux raies successives, L distance de l'échantillon à l'écran phosphorescent.

N'ayant pas assez de précision sur la valeur de $\frac{2\pi \cdot L}{k_0}$ on préfère travailler sur les variations de l'écart entre les raies ou tâches de diffraction. Quand le paramètre de maille du matériau déposé varie dans le plan, l'écart d entre les raies ou tâches varie proportionnellement selon :

$$\frac{\Delta a_{||}}{a_{||}} = - \frac{\Delta d}{d}$$

Dans le cas de l'InAs épitaxié sur Si :

$$\frac{\Delta a_{||}}{a_{||}} = \frac{a_{|| \text{ InAs}} - a_{|| \text{ InAs}}^0}{a_{|| \text{ InAs}}^0} \text{ et } \frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{\text{InAs}} - d_{\text{InAs}}^0}{d_{\text{InAs}}}$$

Avec $a_{|| \text{ InAs}}^0$ et d_{InAs}^0 les valeurs pour l'InAs massif. d_{InAs}^0 est calculé à partir de la valeur d_{Si} mesurée sur le substrat de Si et pris comme référence.

On peut ainsi suivre l'évolution de $\frac{\Delta a_{||}}{a_{||}}$ de l'InAs au cours de la croissance en suivant l'évolution de

$$\frac{\Delta d}{d}.$$

II.5 Etat de l'art sur la croissance des BQs d'In(Ga)As/Si

Dans cette partie nous allons présenter les principaux résultats publiés au début de ce travail sur les boîtes quantiques d'In(Ga)As fabriquées par croissance auto-organisée sur un substrat de Si.

Alors que le système de matériaux GaAs/Si a été considérablement étudié pour la fabrication de dispositifs divers [53, 119-121], la croissance de l'InAs sur Si est rarement mentionnée dans la littérature. En ce qui concerne l'InAs sur Si, le système a été étudié par quelques équipes pour fabriquer des BQs.

L'un des premiers articles parlant de la croissance d'InAs sur Si est celui de D.J. Oostra et al. [122]. Dans cet article de 1989 les liaisons Si-As, Si-In et Si-As-In ont été étudiées in-situ par fluorescence et spectroscopie Auger. La croissance de l'In seul sur Si(100) se déroulant dans le mode SK, les auteurs ont trouvé que l'épaisseur critique, initialement à 0.5 MC, diminue d'une manière monotone avec le taux de recouvrement en As de la surface du Si. Ceci les conduit à penser que l'As bloque l'expansion de l'In en couche bidimensionnelle. Ils trouvent aussi que la croissance de l'In sur une surface totalement recouverte en As se déroule en mode VW : l'In forme des îlots 3D. Les énergies d'activation de désorption reportées dans le tableau (Tab.II.4.1) vont dans le même sens : l'activation moins forte de l'In sur Si-As que sur Si justifie l'observation du passage d'un mode SK à un mode VW. On remarque aussi que la présence d'un flux continu d'As fixe mieux l'In sur la surface ce qui constitue le stade initial de la croissance de l'InAs sur Si.

Liaison étudiée	In sur Si(100)	In sur Si-As	In sur Si-As + flux As ₂
E _{Activation}	1,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,3

Tableau II.5.1: Energies d'activation de l'In/Si, de l'In/As/Si et de l'In/As/Si sous flux d'As₂ d'après [122] .

Les études du système ont été reprises à partir de 1998 par différentes équipes. Comme les résultats de ces équipes divergent souvent, il a été décidé dans la suite de regrouper les informations comme suit : on reportera d'abord l'effet de la température et du rapport V/III sur le mode de croissance, puis on discutera de l'effet de ces deux paramètres sur la densité et la taille des boîtes et on parlera ensuite de l'effet de la quantité de matière déposée. Les qualités structurales et optiques seront commentées à la fin.

Le changement du mode de croissance en fonction des conditions (température et rapport V/III) a été reporté par plusieurs équipes. Quatre équipes (Cirlin et al. [123-125]), deux russes et deux allemandes, ont travaillé ensemble sur le sujet. Dans la figure II.5.1 on peut voir leurs résultats sur l'évolution de H_{3D} en fonction de la température, pour plusieurs valeurs du rapport V/III. Le comportement du système est très complexe à expliquer. Parfois la croissance se fait en mode SK, parfois en mode VW. La variation de H_{3D} en fonction de la température à faible rapport V/III va dans le sens contraire de celui à haut rapport V/III. Il faut savoir aussi qu'une croissance bidimensionnelle a été reportée pour des températures de croissance supérieures à 450°C indépendamment du rapport V/III.

Aucune autre étude n'a été faite pour une si large plage de conditions. Toutefois, nous avons reporté sur le même graphe de la figure II.5.1 les valeurs obtenues par l'équipe de Hansen et al. [126, 127] et de Zhao et al. [128, 129].

Pour la température de croissance $T_c=370^\circ\text{C}$, la valeur de H_{3D} obtenue par Hansen et al. est pratiquement constante en fonction du rapport V/III. Même si la valeur de H_{3D} (1,7 MC) obtenue par cette équipe est supérieure à celle obtenue par Cirlin et al. ($H_{3D}\approx 1\text{MC}$), il est remarquable que, à cette température ($370-380^\circ\text{C}$), la variation de H_{3D} est minime en fonction du rapport V/III pour les deux équipes.

L'équipe de Zhao n'a pas observé de croissance en mode SK et cela pour toutes les conditions testées. L'épaisseur de transition 2D-3D obtenue par Zhao et al. est toujours inférieure à 0,3 MC synonyme d'un mode de croissance VW. Comme les conditions de croissance sont en dehors de la zone étudiée par les deux autres groupes, on ne peut pas comparer leurs résultats. Toutefois il reste des doutes sur la compatibilité de ces études.

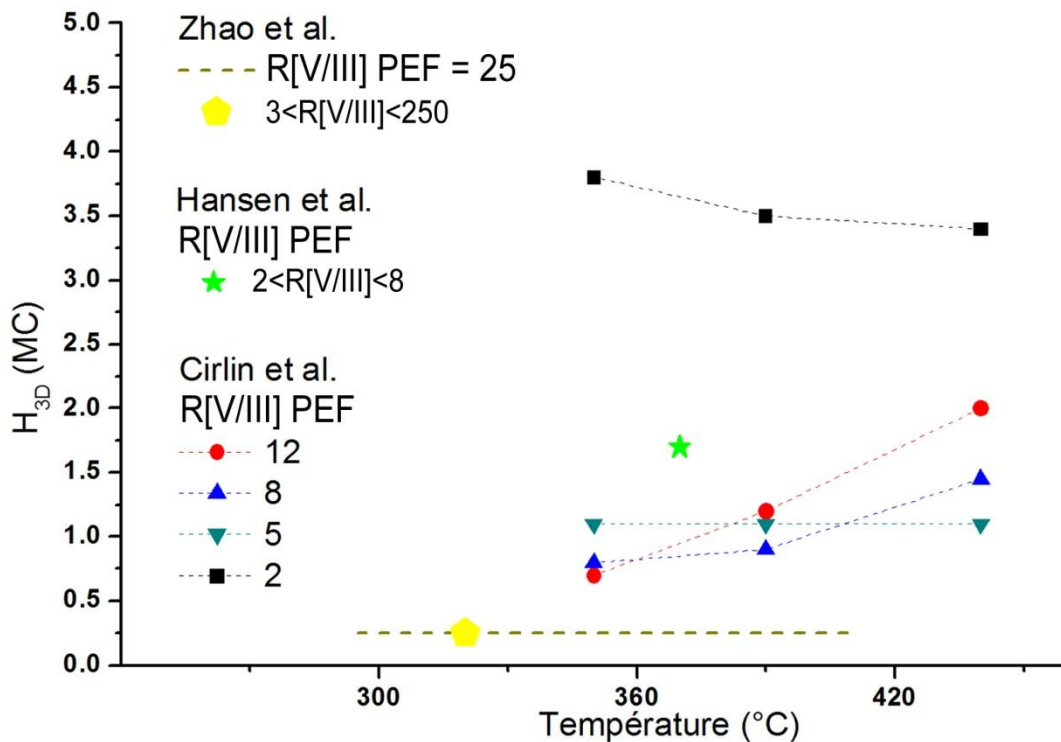


Figure II.5.1: Trois études de H_{3D} en fonction de T_c pour différents rapports V/III (PEF) [123-129].

En ce qui concerne la densité des îlots formés, Cirlin et al. ont trouvé qu'en diminuant T_c ou en augmentant le rapport V/III la densité des îlots augmentait. Leur explication pour ce comportement repose sur la diffusion de surface. Selon eux, la diminution de la température ainsi que l'augmentation de la quantité d'As en surface a pour effet de réduire la longueur de diffusion des adatoms d'In, ce qui conduit ainsi à un plus grand nombre de petits îlots.

L'équipe de Hansen n'a pas étudié la densité des îlots en fonction de la température mais en fonction du rapport V/III et leur résultat paraît en opposition avec celui de Cirlin et al. . En effet pour Hansen et al., la réduction du rapport V/III entraîne une augmentation de la densité des îlots et ils attribuent cela à un phénomène d'homogénéisation des contraintes. La réduction de la

quantité d'As augmente la mobilité de l'In, ce dernier a alors plus de chance de trouver un site d'incorporation qui réduit au mieux les contraintes.

La contradiction apparente de ces deux études peut provenir du mode de croissance étudié. Alors que l'équipe de Hansen a étudié la densité pour une croissance en mode SK (avec $H_{3D}=1,7$ MC), Cirlin et al ont fait cette étude pour des croissances en mode VW.

Sharma et al. [130] ont étudié la densité en fonction de la température pour le mode SK. Ils ont trouvé que la densité des îlots augmente quand la température diminue. Leur constat est conforme à l'étude de Cirlin et al. alors que leur croissance est en mode SK au lieu de VW. Mais il est difficile de comparer ces résultats en raison d'un manque d'information dans les articles de Sharma et al., notamment sur les conditions de croissance (comme le rapport V/III utilisé et la manière de déterminer le mode de croissance).

L'étude de la densité par Zhao et al. montre à quel point le sujet reste mal compris. En effet pour cette équipe, à rapport V/III constant, la température peut faire apparaître une bimodalité dans la croissance. L'homogénéité des îlots est donc affectée mais cela n'a aucun effet sur la densité. D'un autre côté, la diminution du rapport V/III entraîne une augmentation presque exponentielle de la densité des îlots.

Pour Cirlin et al. et Hansen et al., l'augmentation de la quantité de matière déposée a pour effet de réduire la densité des îlots tout en augmentant leur taille. Zhao et al., de leur côté, n'ont pas étudié la croissance pour différentes épaisseurs nominales déposées.

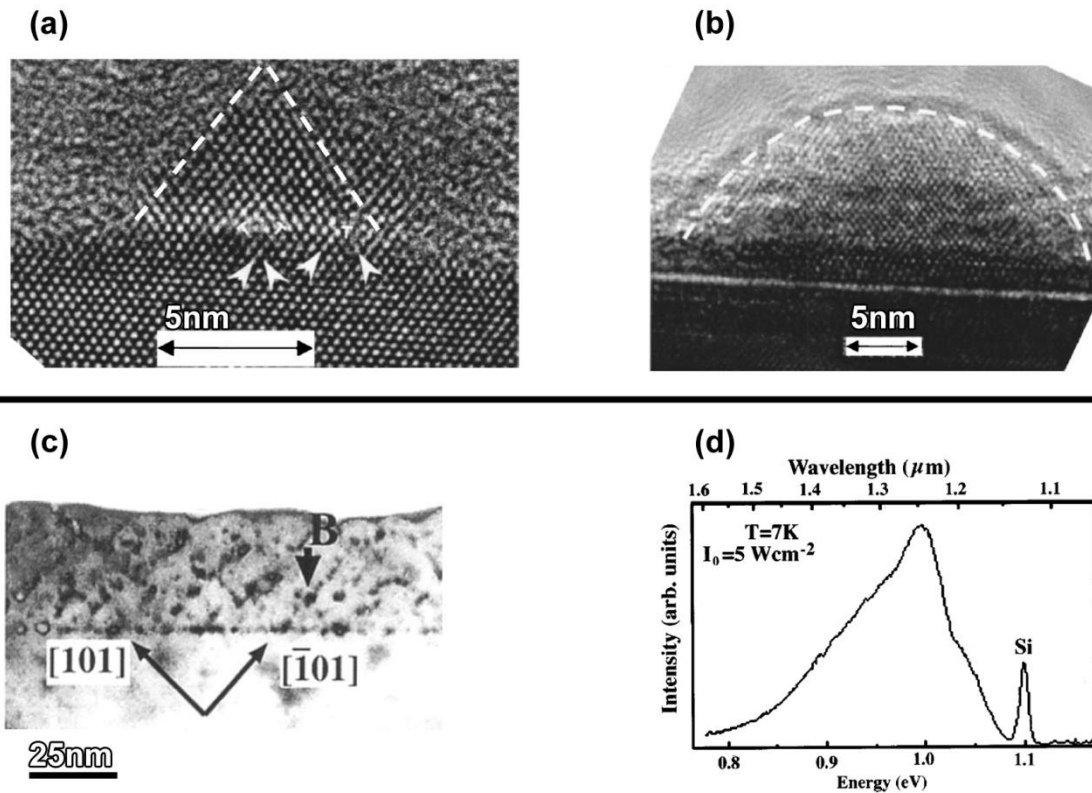


Figure II.5.2: BQ d'InAs/Si triangulaire (a) et en dôme (b) [131]. Solution solide d'InAsSi après recuit de BQs d'InAs encapsulées dans du Si (c) et PL correspondante (d) [132-134].

Finalement, toutes les études convergent quand il s'agit de la qualité structurale des îlots. Pour des températures supérieures à 300°C, l'InAs cristallise sur le Si. Les îlots, même ceux de diamètre proche de 5 nm, contiennent des dislocations. L'équipe de Zhao a pu estimer par images HR-TEM à 2,1nm [131] la distance moyenne entre deux dislocations à 60°, ce qui est proche du calcul théorique. La relaxation de la contrainte dans les îlots n'est pas totale. Même en présence de dislocations, l'InAs reste contraint à 1% par rapport à son propre paramètre de maille.

Les îlots de plus faible diamètre sont pyramidaux alors que les plus grands prennent la forme de dômes (Fig.II.5.2a et b).

Les propriétés de photoluminescence de BQs d'InAs/Si ont été étudiées par Cirlin et al. [132-134]. Le groupe pensait au début que la PL (Fig.II.5.2d) provenait des BQs. Mais après des années d'études ils ont constaté que la procédure d'encapsulation jouait un grand rôle dans l'apparition du signal. Cette équipe utilise une procédure d'encapsulation en silicium à la température de croissance, suivie d'un traitement thermique pouvant atteindre 850°C. Ce traitement détruit la majorité des BQs et une solution solide d'InAsSi est formée dans la couche de Si d'encapsulation (Fig.II.5.2c). Il est avancé que cette solution solide peut être à l'origine des spectres observés.

Chapitre III: Résultats expérimentaux sur la croissance des boîtes quantiques d'In(Ga)As sur substrat de silicium

III.1	Introduction	75
III.2	Préparation de surface de silicium.....	75
III.2.A	Méthode RCA de préparation du Si pour la microélectronique	76
III.2.B	Etude de méthodes de préparation simplifiée	77
III.2.B.a	Traitement de Surface 1 (TS1)	77
III.2.B.b	Traitement de surface 2 (TS2)	78
III.2.B.c	Traitement de surface 3 (TS3)	80
III.2.C	Etude du traitement adapté au SOI aminci.....	81
III.2.C.a	Traitement TS3 appliqué sur SOI aminci	81
III.2.C.b	Traitement TS4 appliqué sur SOI aminci	82
III.2.C.c	Choix des méthodes de traitement de surface	83
III.3	Etude de la croissance des îlots d'In(Ga)As sur substrat de Si(001)	84
III.3.A	Influence de la quantité d'In(Ga)As déposée	84
III.3.A.a	Sur les îlots d'InAs	85
III.3.A.b	Sur les îlots d'In _{1-x} Ga _x As.....	87
III.3.B	Influence de la température de croissance.....	89
III.3.B.a	Sur les îlots d'InAs/Si.....	90
III.3.B.b	Sur les îlots d'In _{1-x} Ga _x As/Si	92
III.3.C	Influence du rapport V/III	93
III.3.C.a	Sur les îlots d'InAs/Si.....	93
III.3.C.b	Sur les îlots d'In _{1-x} Ga _x As/Si	95
III.3.D	Etude de la relaxation des contraintes	96
III.3.D.a	Relaxation des îlots d'InAs.....	96
III.3.D.b	Relaxation des îlots d'In _{1-x} Ga _x As	98
III.3.E	Caractérisation structurale des îlots d'InAs/Si et d'In _{1-x} Ga _x As/Si par TEM.....	99
III.3.E.a	Caractérisation structurale des îlots d'InAs.....	99
III.3.E.b	Caractérisation structurale des îlots d'In _{1-x} Ga _x As	101
III.4	Discussion et conclusion	107

III.1 Introduction

L'élaboration d'îlots homogènes en taille avec le moins de défauts structuraux possibles et avec de très fortes densités, est nécessaire pour la fabrication d'un laser efficace sur silicium, but du projet ANR P3N « BIQUINIS ».

Nous présenterons donc les études que nous avons menées pour la mise au point de la croissance de ce type d'îlots dont un des premiers objectifs était d'avoisiner une densité de BQs de quelques $10^{11} / \text{cm}^2$. Pour la taille des BQs et la concentration en Ga, un compromis a dû être recherché : les petites BQs et à forte concentration en Ga seraient certainement de meilleure qualité structurale mais elles risquent de conduire à une interface de type II. Les grandes boîtes et à faible concentration en Ga peuvent présenter beaucoup de défauts structuraux tels que des dislocations, des fautes d'empilement et des macles.

Nous avons donc étudié l'influence de différents paramètres de croissance, comme la quantité de matière déposée, la température de croissance et le rapport V/III, sur les propriétés structurales des BQs d'In(Ga)As. Ces propriétés ont été évaluées par différentes techniques comme la diffraction RHEED, la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy), la microscopie électronique en transmission (ou TEM pour Transmission Electron Microscopy) en collaboration avec Gilles Patriarche du LPN et la spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) dans le cadre de la thèse de D. Pelloux-Gervais (INL).

III.2 Préparation de surface de silicium

La qualité de la surface du substrat a une influence critique sur la croissance et sur les propriétés du matériau épitaxié. Depuis les années 50 des recherches ont été menées sur le nettoyage de la surface de silicium. En 1970, l'entreprise RCA (Radio Corporation of America) publie une méthode révolutionnaire capable d'enlever les principaux contaminants du silicium, à savoir les composés organiques, inorganiques et les métaux provenant du processus de fabrication et du stockage [135].

De nos jours, le perfectionnement de la fabrication des plaquettes (substrat) de silicium simplifie la tâche des épitaxieurs. En effet, seulement deux sortes de contamination persistent sur les substrats commercialisés : les contaminations carbonées provenant des boîtes de stockage en plastique et l'oxyde natif formé en surface dû à l'exposition du substrat à l'air.

Afin d'obtenir des surfaces de Si(001) propres et lisses, nous avons étudié différents traitements simples dont certains se sont avérés efficaces. Les méthodes de traitement intéressantes sont ensuite étudiées pour le traitement du SOI-aminci, beaucoup plus fragile que le Si massif, ce qui rajoute un degré de difficulté. Nous avons principalement utilisé l'AFM et le RHEED comme techniques d'analyse pour sonder la surface des différents substrats traités.

III.2.A Méthode RCA de préparation du Si pour la microélectronique

Nous rappelons cette méthode classique et efficace que nous avons testée sur un substrat. Elle sera prise comme référence pour la comparaison de la qualité de la surface obtenue avec les autres méthodes testées. Les étapes qui sont détaillées ne sont pas celles de l'article original mais celles développées et perfectionnées ultérieurement par la même équipe [136].

Etape 1 : Dans la première étape, le substrat à nettoyer est trempé sous ultrasons dans une solution (SC-1) à 80°C pendant 10 minutes. La solution SC-1 est la suivante : $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH}$ avec les concentrations : (5 : 1 : 1). Cette étape a pour effet d'oxyder et de dissoudre les contaminants organiques et les éléments des groupes IB et IIB de la classification périodique ainsi que plusieurs métaux comme le cuivre, le nickel ou l'or.

Etape 2 : Le substrat est rincé avec de l'eau désionisée (H_2O DI) et attaqué pendant 15 secondes par une solution diluée à 1% d'acide fluorhydrique HF, ce qui enlève la couche formée d'oxyde natif et épaissie par l'étape 1. Cette couche d'oxyde contient cependant différentes espèces de contaminants.

Etape 3 : Elle est similaire à l'étape 1 sauf pour la solution utilisée, SC-2 au lieu de SC-1. La solution SC-2 est la suivante : $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl}$ avec des concentrations respectives de : (6 : 1 : 1). Cette dernière étape permet l'élimination des métaux alcalins ainsi que des éléments tels que le fer ou l'aluminium qui forment des composés hydroxydes insolubles dans SC-1.

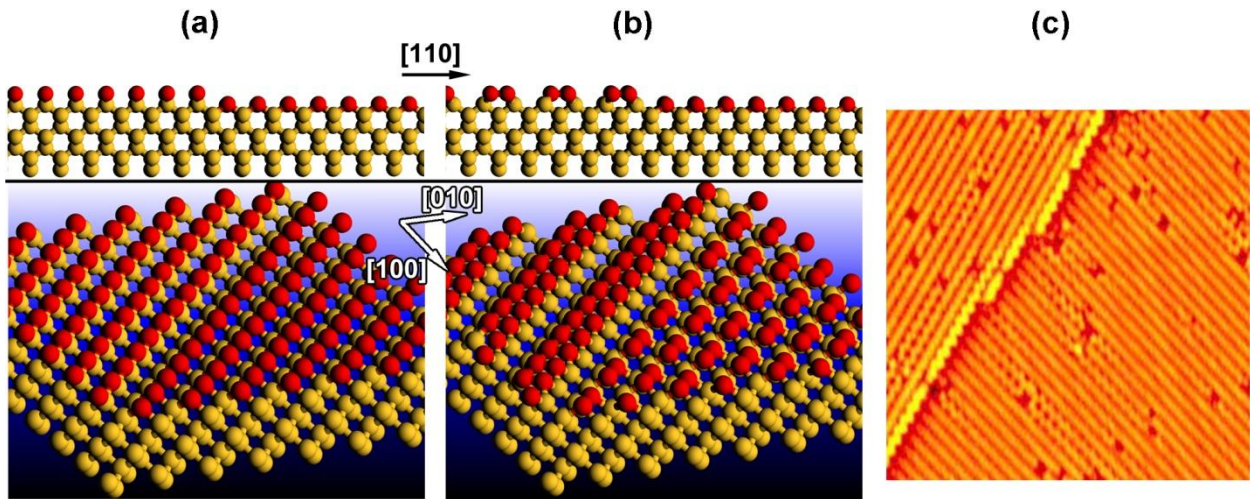
L'oxydation induite par la solution SC-2 nous fournit une surface protégée avec une fine couche de SiO_2 qui empêche une nouvelle contamination de la surface par les composés carbonés présents dans l'air. La couche d'oxyde n'est enlevée qu'après introduction de l'échantillon dans la chambre d'épitaxie où règne un vide très poussé et où toute possibilité de contamination devient improbable.

Un traitement thermique à haute température (850~900°C) élimine le SiO_2 du substrat sous forme de molécule volatile SiOx . La surface libre du Si(001) peut ainsi se reconstruire (Fig.III.2.1b). Les reconstructions présentes sur deux terrasses successives de la surface de Si(001) sont orientées à 90° si la hauteur de la marche les séparant est de 1 MC (Fig.III.2.1c).

Ces reconstructions (2x1) + (1x2) se traduisent sur le diagramme RHEED (Fig.III.2.2b) par l'équivalent d'une reconstruction (2x2) selon les azimuths $[110]$ et $[1\bar{1}0]$.

On remarque aussi sur le diagramme RHEED, la présence de lignes de Kikuchi révélant la bonne planéité et la propreté de la surface. L'image (Fig.III.2.2a) obtenue par microscopie à force atomique (AFM) montre des marches atomiques caractéristiques des surfaces réelles de Si(001) les plus lisses possibles. La rugosité moyenne de cette surface (RMS) est de l'ordre de l'angström.

Il faut noter que des traces de carbone persistent sur la surface, même avec ce genre de traitement radical. Le carbone cristallise à haute température pour former des cristallites de SiC dont certaines sont visibles sur l'image AFM (points blancs).



F

Figure III.2.1: Schéma de la surface de Si(100) non reconstruite (a), présentant une reconstruction (2x1)(b) [137], et image réelle STM de deux terrasses successives du Si(001) présentant des reconstructions orientées à 90° [138] (c).

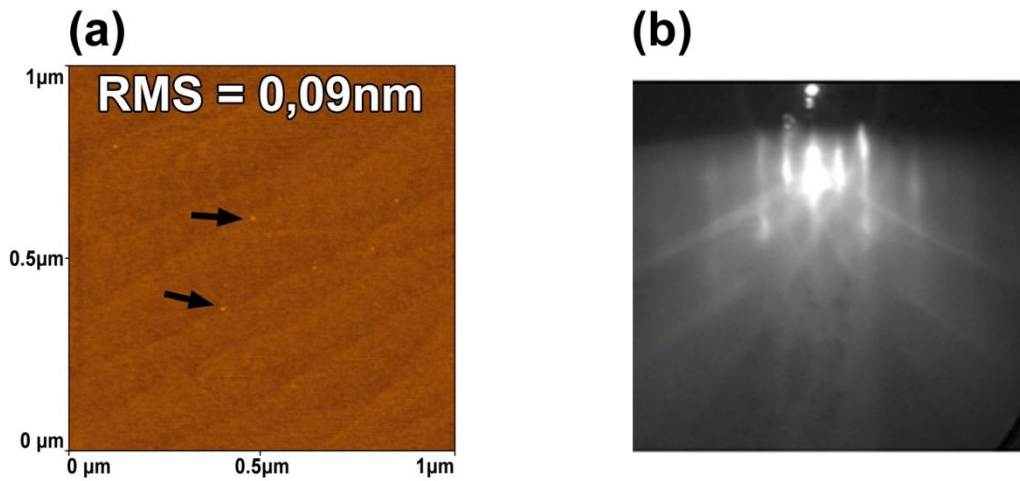


Figure III.2.2: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface Si(001) reconstruite (2x1) obtenue après RCA.

III.2.B Etude de méthodes de préparation simplifiée

III.2.B.a Traitement de Surface 1 (TS1)

Le premier traitement de surface (TS1) étudié consiste à graver l'oxyde natif formé sur le substrat par une solution BOE (pour Buffered Oxide Etch) pour une durée de 30 secondes. La solution BOE est composée de fluorure d'ammonium NH_4F dilué à 40% (dans l'eau), et d'acide fluorhydrique HF dilué à 50% avec un rapport de concentration respectif (7 :1). Le BOE consomme la silice avec une vitesse de 2 nm par seconde à 20°C.

Les substrats utilisés étant censés être fournis très propres, l'élimination de la couche d'oxyde natif doit être suffisante pour dégager les résidus carbonés redéposés pendant la période de stockage et pouvoir procéder à l'épitaxie.

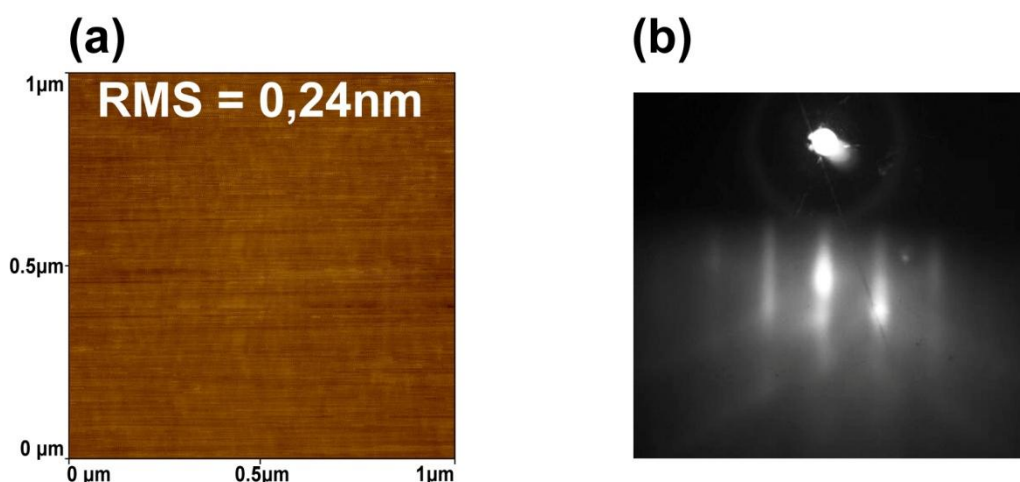


Figure III.2.3: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS1.

Après le TS1, on obtient une surface de Si(001) passivée à l'hydrogène qui ne s'oxyde pas facilement. L'échantillon traité est rapidement introduit dans l'enceinte sous vide afin de limiter la re-contamination par le carbone. L'épitaxie est conduite à la température de croissance sans traitement thermique préalable.

Le diagramme RHEED d'un échantillon TS1 pris à 400°C selon l'azimut [110] est présenté dans la figure III.2.3b. On peut voir que la surface n'est pas reconstruite, ce qui prouve la présence d'hydrogène en surface, passivant les liaisons pendantes du Si.

L'image AFM (Fig.III.2.3a) d'une surface obtenue par TS1 ne présente pas de marche et a une rugosité moyenne correcte, de l'ordre de 0,2-0,3 nm, mais elle reste relativement élevée par rapport aux rugosités de surface obtenues par le traitement classique RCA.

III.2.B.b Traitement de surface 2 (TS2)

Le traitement de surface TS2 débute par un traitement TS1 et se poursuit sous ultra-vide dans la chambre d'épitaxie par un traitement thermique à 720°C. Une variante du TS2, le TS2* consiste à faire le traitement thermique à 850°C au lieu de 720°C.

A partir de 700°C, les liaisons Si-H sont complètement cassées et on retrouve une surface libre de Si(001) qui se reconstruit. Bien que ceci soit visible sur les diagrammes RHEED des deux traitements, TS2(Fig.III.2.4b) et TS2*(Fig.III.2.5b), le diagramme RHEED du TS2* est mieux résolu et montre des lignes de Kikuchi. D'un autre côté, le diagramme RHEED du TS2* présente une reconstruction (4x4) dont l'origine est probablement due à la présence d'espèces carbonées

près de la surface. L'image AFM de la surface obtenue par TS2 (Fig.III.2.4a) montre une rugosité moyenne de 0.2-0.3 nm, identique à celle mesurée pour TS1.

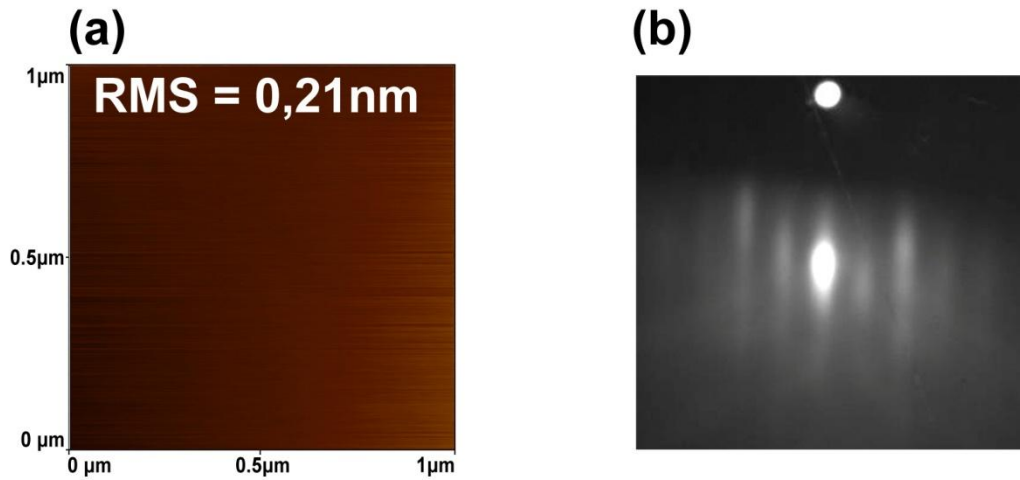


Figure III.2.4: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS2.

La grande rugosité obtenue sur l'échantillon traité par le TS2* ne peut pas être comparée avec celle de l'échantillon traité par le TS2. En effet, on voit bien l'apparition de marches atomiques sur la surface de l'échantillon TS2* (Fig.III.2.5a), synonyme d'un meilleur état de surface et d'une plus grande planéité. Malheureusement on distingue aussi une grande quantité de cristallites de SiC de grandes tailles.

Le SiC formé à haute température sur les échantillons traités par TS2* témoigne de la présence de très grandes quantités de contaminations carbonées. Ces contaminations sont sûrement présentes aussi sur la surface des substrats traités avec TS1 et TS2, mais elles ne sont pas visibles directement sur les images AFM (Fig.III.2.3a et Fig.III.2.4a) car les cristallites de SiC ne sont pas formés.

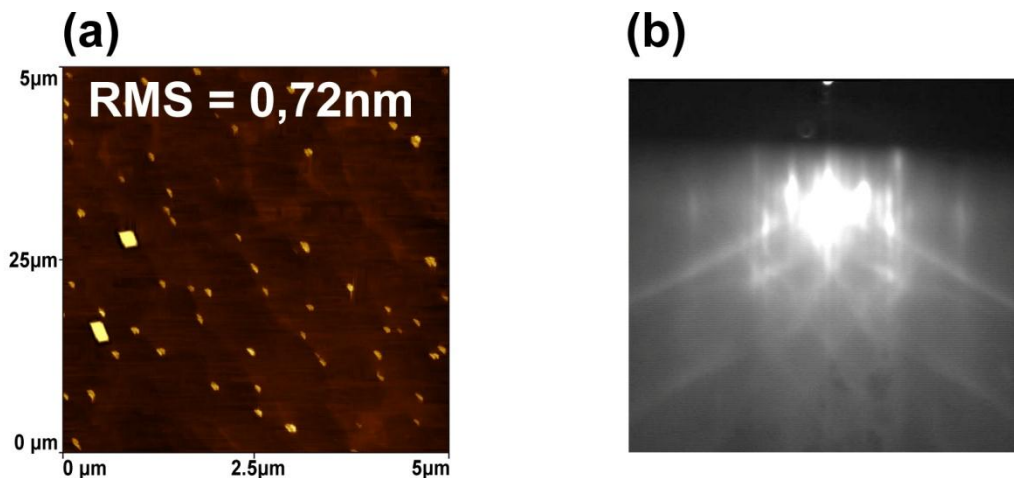


Figure III.2.5: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS2*.

III.2.B.c Traitement de surface 3 (TS3)

Le traitement de surface TS3 a été mis au point afin de réduire au maximum la présence de carbone sur la surface de l'échantillon dans l'intention de procéder avec un traitement thermique à haute température (850°C-900°C) qui garantit une surface lisse présentant des marches atomiques, mais sans former de SiC.

Pour cela, le substrat est d'abord introduit dans une enceinte d'oxydation sous ultra-violet (UV) pendant 20 minutes. Le rayonnement UV transforme l'oxygène de l'air en ozone (O_3) très réactif. En même temps, les UV renforcent la réaction entre l' O_3 et les espèces carbonées à la surface. La majeure partie du carbone est ainsi arrachée de la surface sous forme de CO_2 .

La présence de l' O_3 a aussi pour effet d'oxyder la surface du substrat augmentant ainsi l'épaisseur d'oxyde déjà formé (oxyde natif).

Après cette première étape, la surface est attaquée par une solution BOE pendant 30 secondes (comme avec le TS1) pour enlever la couche d'oxyde et avec elle les impuretés qui auraient été piégées à l'intérieur.

Le substrat est ensuite remis dans l'enceinte UV/ O_3 pendant 2 minutes. Ce temps est suffisant pour éliminer les traces de carbone résiduelles tout en oxydant la surface sur une épaisseur d'à peu près 2 nm. Cette couche d'oxyde protégera la surface d'une éventuelle re-contamination avant l'introduction sous vide.

La dernière étape du TS3 est réalisée dans la chambre d'épitaxie. Elle consiste à chauffer le substrat à 850°C pendant 45 minutes. A cette température, la silice présente en surface n'est plus stable et désorbe.

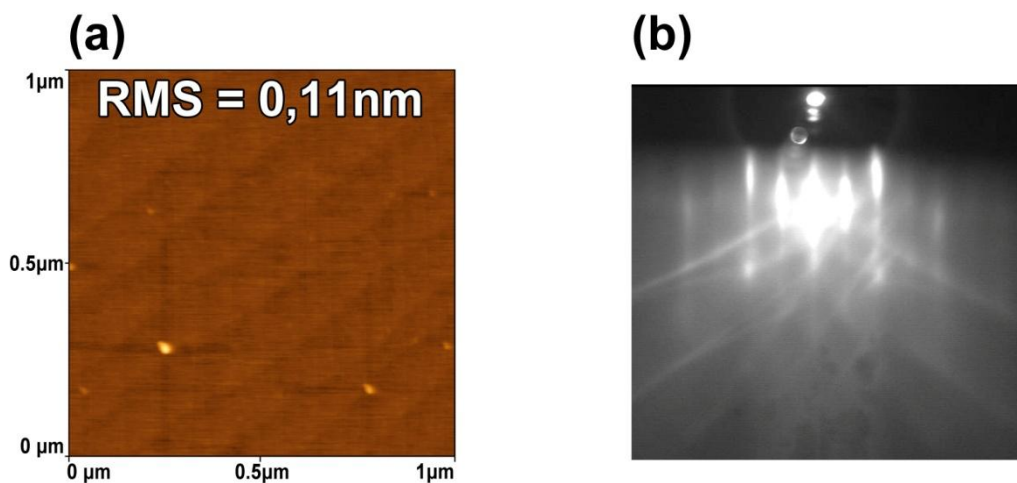


Figure III.2.6: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon $[110]$ (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS3.

La surface de Si(001) obtenue présente un diagramme RHEED reconstruit (2x1) avec des lignes de Kikuchi (Fig.III.2.6b). Sur l'image AFM (Fig.III.2.6a), on peut voir les marches atomiques et une

rugosité moyenne de 0,11 nm. On peut toujours distinguer quelques cristallites de SiC mais leur densité est faible comparée à celle obtenue par TS2*.

Dans le tableau III.2.1 nous présentons un récapitulatif des différents traitements de surface étudiés.

Désignation du traitement	Traitements chimiques appliqués	Traitement thermique	Rugosité de surface	Commentaire
RCA	RCA1 \rightarrow H ₂ O \rightarrow HF \rightarrow RCA2	850°C	0,09nm (RMS)	Efficace mais mise en œuvre compliquée.
TS1	BOE	-	0,24nm (RMS)	Présence de contamination carbonée et de liaisons hydrogène en surface.
TS2	BOE	720°C	0,21nm	Présence de contamination carbonée.
TS2*	BOE	850°C	0,72nm	Présence de cristallites géants de SiC.
TS3	UV/O ₃ \rightarrow BOE \rightarrow UV/O ₃	850°C	0,11nm	Traitement adapté.

Tableau III.2.1: Récapitulatif des différents traitements étudiés.

Parmi les cinq traitements RCA, TS1, TS2, TS2* et TS3, il est clair que le RCA et le TS3 fournissent les meilleures qualités de surface. D'un autre côté, le traitement RCA est beaucoup plus coûteux et compliqué à mettre en œuvre que le TS3 pour un gain minime au final. D'où, en considérant le rapport qualité/complexité, le TS3 s'avère être le traitement le plus adapté à nos besoins en termes de préparation reproductible de substrat de Si(001) massif.

III.2.C Etude du traitement adapté au SOI aminci

La dernière étape de cette étude est un essai de préparation d'une surface de SOI aminci avec le traitement qui a été jugé le plus efficace pour le substrat massif (à savoir le TS3).

III.2.C.a Traitement TS3 appliqué sur SOI aminci

La procédure de traitement TS3 a été appliquée sur un substrat de SOI aminci : SOI-11 nm (la couche superficielle de Si a une épaisseur de 11 nm).

La surface du substrat de SOI-11nm fournie par nos collègues du CEA-INAC est initialement protégée par 20 nm de SiO₂. Après la troisième étape du traitement TS3, deux nanomètres en plus sont enlevés des 11 nm du Si surfacique.

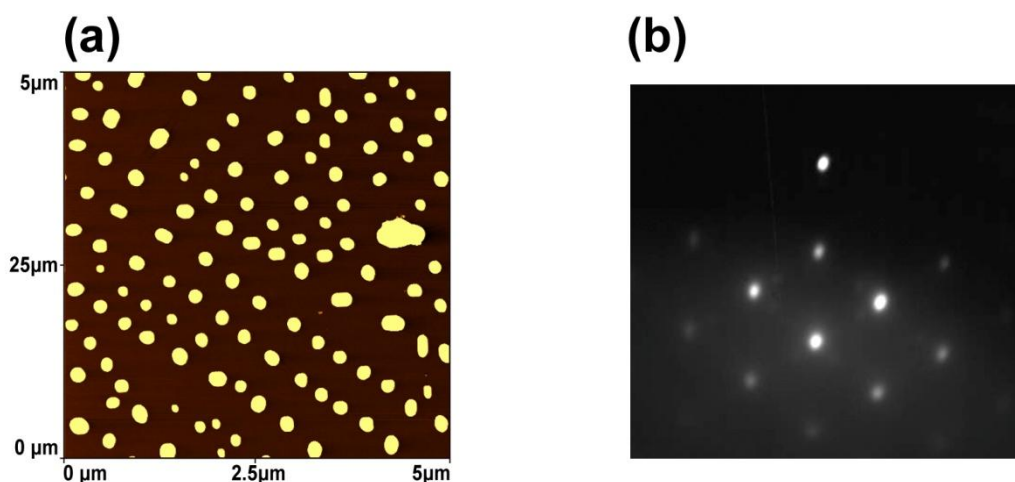


Figure III.2.7: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon $[110]$, (b) d'une surface de SOI aminci à 11 nm, obtenue après TS3.

Pendant le traitement thermique à 850°C, dernière étape du TS3, le diagramme RHEED diffus à cause de la silice, commence à devenir de plus en plus résolu et la reconstruction 2×1 commence à apparaître. Malheureusement, dès que la silice est désorbée, la surface relativement fragile du SOI évolue sous l'effet de la température. Le diagramme RHEED devient en quelques secondes tacheté (Fig.III.2.7b), synonyme d'une très grande « rugosification » de la surface. En réalité, comme le montre l'image AFM (Fig.III.2.7a), la couche de silicium est complètement transformée en nano-cristaux indépendants, répartis d'une manière homogène sur la surface de SiO_2 isolant. Le diamètre moyen de ces nano-cristaux de Si est de 250 nm et leur hauteur moyenne de 90 nm.

Bien que ceci forme une méthode intéressante pour fabriquer des nano-cristaux de Si auto-organisés, l'incompatibilité du TS3 avec le nettoyage des substrats de SOI aminci nous a conduit à revenir vers des traitements thermiques à plus basse température qui garantissent la non dégradation de la couche fine de Si, mais ceci aux dépens de la propreté de la surface.

III.2.C.b Traitement TS4 appliqué sur SOI aminci

Le traitement TS4 débute avec la première étape du TS3 (20 minutes UV/O_3) afin de réduire le carbone à la surface. Ensuite le TS4 est poursuivi avec toutes les étapes du TS2 (30 secondes BOE + traitement thermique sous ultra-vide à 720°C).

Cette procédure (TS4) conduit à une surface avec une valeur de rms correcte de 0,14 nm (Fig.III.2.8a) et un diagramme RHEED avec des raies fines, une reconstruction (2×1) et des lignes de Kikuchi (Fig.III.2.8b).

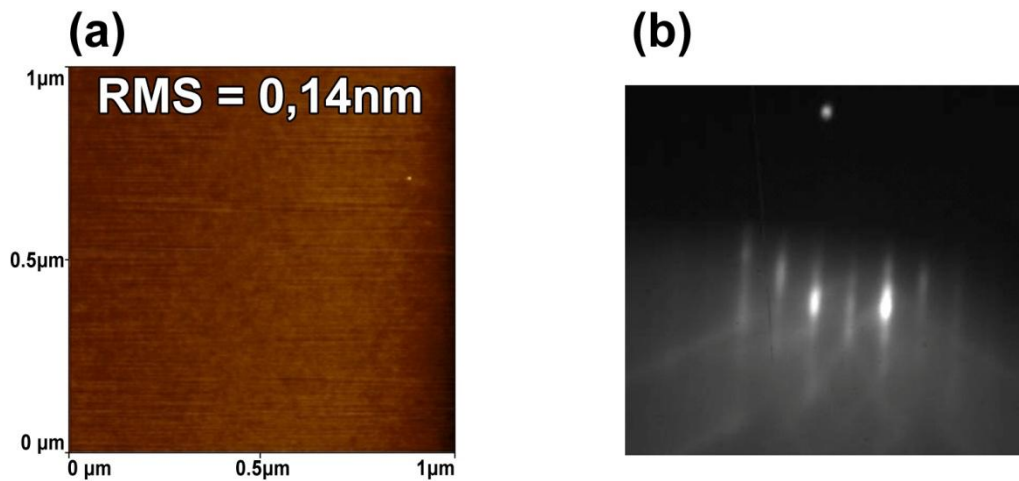


Figure III.2.8: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon $[110]$ (b) d'une surface de SOI aminci à 11 nm, obtenue après TS4.

III.2.C.c Choix des méthodes de traitement de surface

Après avoir étudié plusieurs méthodes de traitement de surface, nous arrivons à la conclusion que le traitement TS3 est le plus adapté pour un substrat Si(001) massif alors que le TS4 est celui qui est le plus adapté pour traiter le SOI aminci dont la surface de silicium mince est fragile et ne supporte pas les hautes températures.

Les essais de croissance devant être faits sur Si(001) massif à cause du coût et du temps de fabrication des SOI aminci, la première idée fut d'utiliser le traitement TS4 pour tous les substrats, pour garantir la concordance des résultats.

Mais, il s'est avéré que le traitement TS4 fournit des surfaces de qualité médiocre quand il est appliqué aux substrats massifs. Ceci peut être expliqué par le fait que les substrats massifs de Si ne possèdent pas la couche de protection de silice (20 nm) en surface contrairement aux substrats amincis. En effet, cette couche de 20 nm empêche toute contamination de la surface pendant le stockage. Il faut noter, de plus, que la fabrication des substrats de SOI aminci par oxydation contrôlée a pour effet de lisser l'interface Si-SiO₂ au fur et à mesure du procédé, ce qui nous procure au final une surface de silicium SOI meilleure que celle du substrat massif.

Pour résumer, pour la majeure partie du travail nous avons choisi d'utiliser le traitement TS3 bien adapté aux substrats massifs. Dans les essais sur substrat de SOI aminci le traitement TS4 a été utilisé.

III.3 Etude de la croissance des îlots d'In(Ga)As sur substrat de Si(001)

Les substrats massifs de Si(001) sont tout d'abord traités avec le traitement TS3, décrit dans la partie précédente, puis la température du substrat est réduite jusqu'à la température de croissance T_C des îlots d'In(Ga)As. Les paramètres de croissance, choisis spécifiquement pour chaque échantillon d'une étude donnée, sont réglés et les étapes de la croissance sont programmées sous forme d'une recette dans un logiciel et exécutées par l'ordinateur. Les commandes sont ensuite relayées automatiquement à travers un contrôleur à la chambre d'épitaxie (séquence d'ouverture des caches et des vannes).

Le déroulement d'une séquence de croissance standard pour la quasi-totalité de nos échantillons est la suivante :

- 1- La première minute constitue un temps d'attente ou rien ne se déclenche. Ce temps mort est utile pour lancer manuellement l'acquisition d'un film RHEED, généralement 10 s avant le début de la croissance.
- 2- L'arsenic seul est lancé pour une durée de 10 s. Cette démarche nous garantit une reproductibilité de l'état de la surface juste avant le début de la croissance. La cause étant qu'à la température de croissance T_C , l'As a un coefficient de collage nul (sauf pour une seule monocouche qui se forme).
- 3- Tout en gardant le même flux d'As, l'indium et le gallium sont envoyés sur la surface pour un certain temps t_C qui détermine la quantité de matériau à déposer.
- 4- Les flux d'In et de Ga sont arrêtés et le flux d'As est maintenu pendant les 3 minutes de descente en température pour garantir la qualité structurale des îlots d'In(Ga)As.

Après la fin de la croissance, les échantillons sont étudiés par plusieurs techniques comme l'AFM, le TEM, ou la RBS et les films RHEED sont traités pour en extraire les informations importantes acquises lors de la croissance.

Dans ce qui suit nous présentons les résultats des études menées en fonction des différents paramètres de croissance :

- 1- La quantité d'In(Ga)As déposée
- 2- La température de croissance
- 3- Le rapport des pressions équivalentes dans les flux (PEF) V/III : $R(V/III)$

A chaque fois, nous avons d'abord étudié le cas d'InAs puis celui d'In_{1-x}Ga_xAs.

III.3.A Influence de la quantité d'In(Ga)As déposée

Le premier paramètre que nous avons étudié est la quantité de matière déposée. Pour cette étude les autres paramètres ont été choisis en s'inspirant de la croissance classique de l'In(Ga)As sur InP. Donc la température du substrat durant la croissance a été fixée à $T_C = 400^\circ\text{C}$ et le rapport

V/III à 20. La vitesse de croissance a été choisie pour pouvoir bien contrôler la quantité de matière déposée, $v_c = 0,2 \text{ MC/s}$ ($\approx 0,216 \mu\text{m/h}$ pour InAs).

III.3.A.a Sur les îlots d'InAs

Des îlots d'InAs, avec différentes épaisseurs nominales de matière déposée, ont été épitaxiés dans les conditions « classiques » que nous venons de spécifier. Ces échantillons destinés à l'étude en AFM et en SEM n'ont pas été encapsulés. Les échantillons avec une épaisseur nominale de matière déposée inférieure à 3MC ont été étudiés par AFM et ceux avec une épaisseur nominale supérieure ou égale à 3MC ont été étudiés, en plus de l'AFM, avec le SEM à cause de la taille relativement grande des îlots qui rend difficile et non adaptée l'utilisation d'une pointe AFM.

En figure III.3.1 sont reportées les variations de la densité (Fig.III.3.1a) et de la hauteur et diamètre moyens (Fig.III.3.1b) des îlots en fonction de l'épaisseur nominale d'InAs déposé.

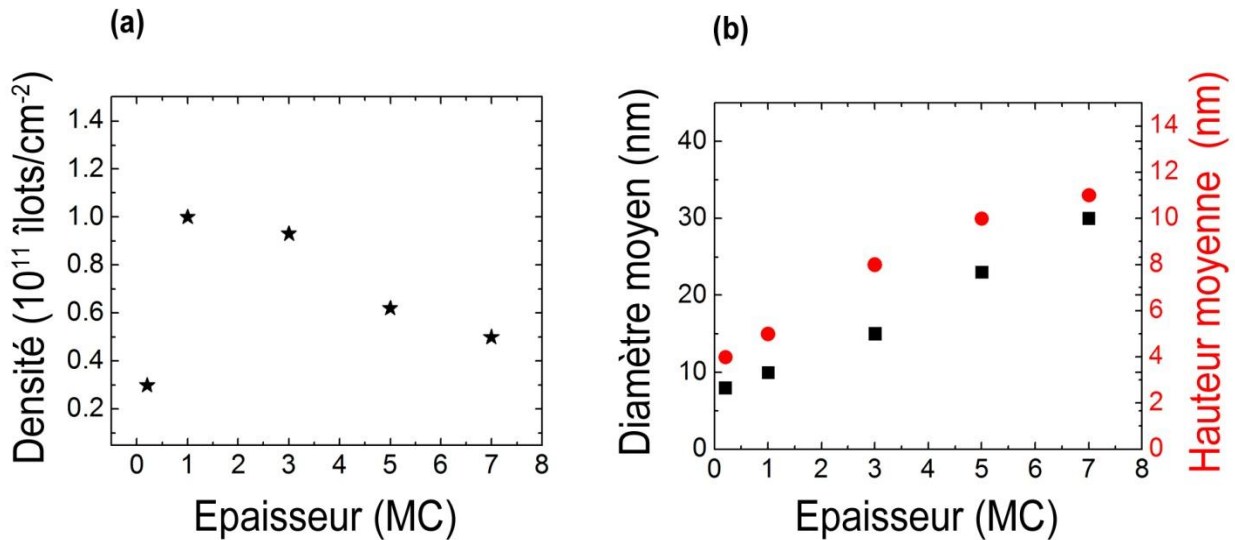


Figure III.3.1: Densité des îlots (a), diamètre moyen '■' et hauteur moyenne '●' (b) en fonction de l'épaisseur d'InAs déposé.

On peut voir que la densité augmente rapidement jusqu'à atteindre un maximum aux alentours de 1,5-2MC puis diminue de façon monotone avec la quantité de matière déposée.

Dans la première zone (montée de la densité de 0 à 2MC), on remarque que la taille des îlots ne varie pas significativement, le diamètre moyen reste autour de 10 nm et la hauteur moyenne n'augmente que de 3 à 5 nm. Ensuite, dans la zone de diminution de la densité en fonction de la quantité de matière déposée, on remarque que la taille (diamètre et hauteur) des îlots augmente fortement. La hauteur augmente progressivement et sature entre 10 et 12 nm alors que le diamètre moyen augmente rapidement jusqu'à recouvrement pratiquement complet de la surface.

Les figures III.3.2 et III.3.3 montrent respectivement les images AFM de deux échantillons de 0,2 et 1MC. Mis à part la bimodalité présente dans les deux échantillons, qui est probablement dû à la température de croissance utilisée ($T_C = 400^\circ\text{C}$), on peut voir la forte augmentation de la densité avec la quantité de matière déposée.

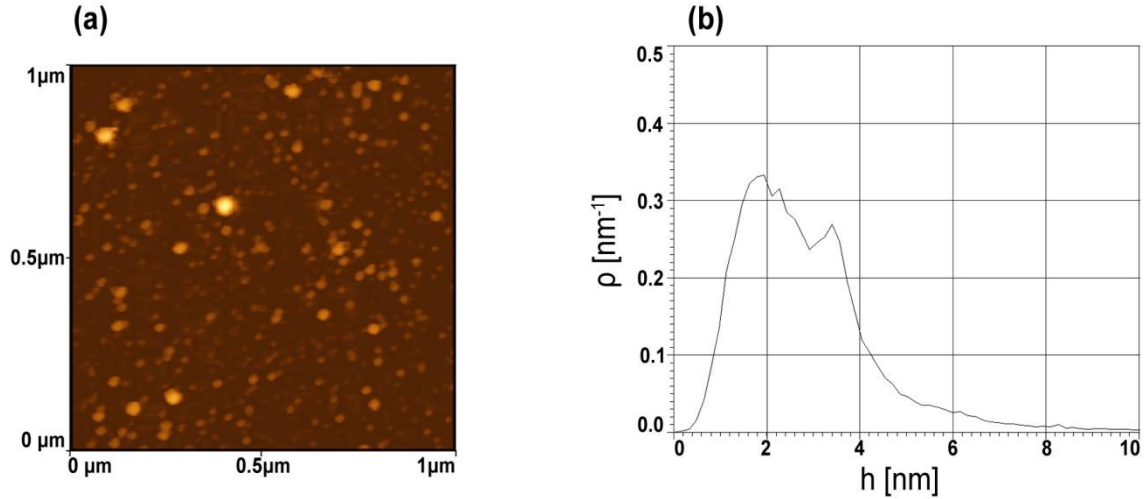


Figure III.3.2: Image AFM (a) et distribution des hauteurs des îlots (b) pour un échantillon de 0,2MC d'épaisseur nominale d'InAs déposé.

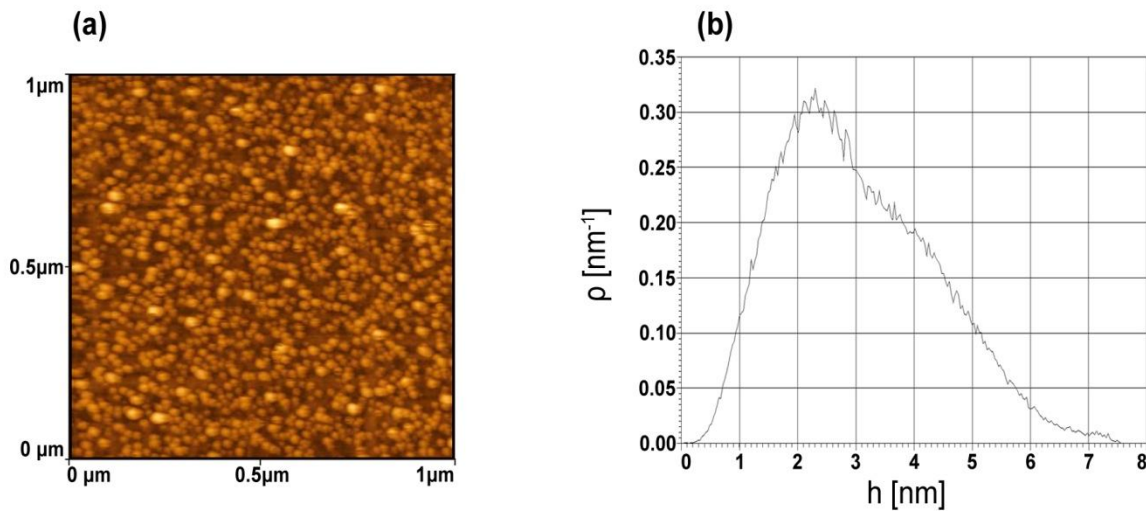


Figure III.3.3: Image AFM (a) et distribution des hauteurs des îlots (b) pour un échantillon de 1MC d'épaisseur nominale d'InAs déposé.

La figure III.3.4 illustre la diminution de la densité et l'augmentation de la taille latérale des îlots avec l'augmentation de la quantité de matière déposée. On peut constater que le comportement du système InAs/Si(001) en fonction de la quantité de matière déposée est tout à fait classique. En effet, quand on dépose une petite quantité d'InAs, dans les conditions classiques, des îlots se forment instantanément indiquant un mode de croissance proche du Volmer Weber (VW). Plus on

dépose d'InAs et plus on remplit les sites de germination préférentiels sans augmenter significativement la taille des îlots. Quand tous les sites sont remplis (1-2MC de dépôt), la densité maximale est atteinte et toute matière déposée en plus, participe à l'augmentation de la taille des îlots déjà formés [139]. Les îlots proches et atteignant une certaine taille commencent à coalescer, ce qui conduit à la baisse de la densité globale.

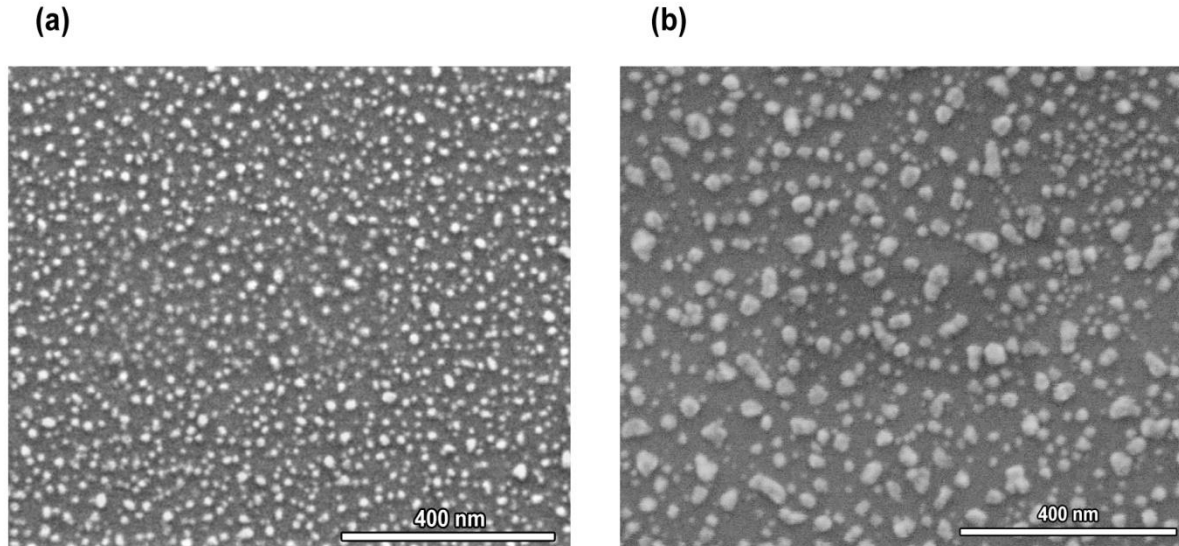


Figure III.3.4: Image MEB d'échantillon à 3MC (a) et à 7MC d'épaisseur nominale d'InAs déposé.

III.3.A.b Sur les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

La même étude a été conduite pour les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ avec plusieurs compositions en gallium. En comparaison avec les îlots d'InAs, aucune différence notable n'a été observée, ni sur le comportement de la densité ni sur celui des tailles moyennes des îlots. En effet, les différences que nous pouvons voir dans les données reportées dans le tableau III.3.1 ne sont pas significatives et sont du même ordre que les fluctuations des résultats de mesure obtenus sur un même échantillon. Ces densités sont de l'ordre de $1\text{-}2 \cdot 10^{11}$ îlots/ cm^{-2} pour des hauteurs moyennes de 3-4nm.

La figure III.3.5 montre deux images AFM typiques prises sur un échantillon de 2MC d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$.

En ajoutant du gallium nous pouvions prévoir un certain effet d'élargissement latéral des îlots dû à un plus faible désaccord de paramètre de maille et une plus faible contrainte. Ce phénomène n'apparaît cependant pas clairement dans les études. Les fluctuations dans les mesures peuvent en être la cause.

Matériau	Désaccord de maille avec le Si(100) (%)	Densité des îlots (cm^{-2})	Hauteur moyenne des îlots (nm)	Diamètre moyen des îlots (nm)
$\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$	10	2.10^{11}	2.3 +/- 0.85	8.7 +/- 3.5
$\text{In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$	9,3	$1,6.10^{11}$	3.54 +/- 1.35	7.9 +/- 2.5
$\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$	7,8	$1,3.10^{11}$	3.97 +/- 1.18	10.3 +/- 3.7
$\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$	5,6	$2,1.10^{11}$	3.4 +/- 1.4	10.1 +/- 3.1

Tableau III.3.1: Valeurs de la densité, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ obtenus par des dépôts de 2MC d'épaisseur nominale de matière déposée.

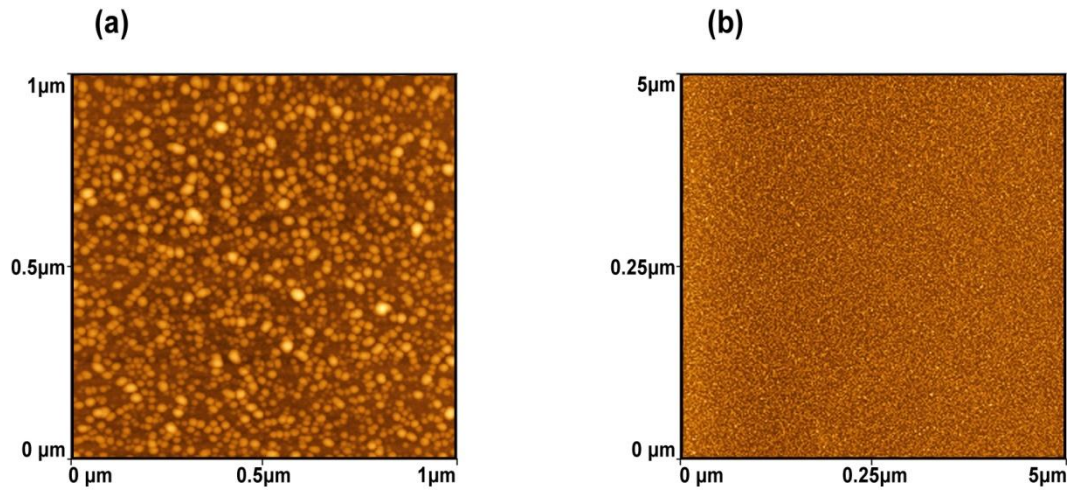


Figure III.3.5: Image AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a) et de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) prise sur un échantillon $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ de 2MC d'épaisseur nominale de matière déposée.

Enfin, cette étude nous a fourni deux informations très importantes pour la suite du projet. La première est que la densité maximale est atteinte pour une épaisseur de matière déposée comprise entre 1 et 2 MC. Cette densité maximale de l'ordre de quelque 10^{11} îlots par cm^2 est nécessaire pour la fabrication d'un dispositif émetteur de lumière efficace.

La deuxième information importante est que, en diminuant la quantité de matière à des valeurs inférieures à la monocouche, c'est la densité qui va être réduite et la taille des îlots n'en sera donc pas pour autant réduite. Donc dans les limites de densité raisonnable, les plus petits îlots que nous pouvons réaliser sont obtenus pour un dépôt d'épaisseur nominal proche de 1 MC. Pour les raisons que nous venons de mentionner, le reste des études des différents paramètres de croissance sont conduites en fixant l'épaisseur nominale de matière déposée à 1MC.

III.3.B Influence de la température de croissance

L'étude de l'influence de la température de croissance (T_C) sur les propriétés des îlots d'In(Ga)As sur Si(001) a été menée en se limitant à la condition classique d'un rapport V/III largement supérieur à 1 ($V/III=20$) utilisée pour la croissance sur des surfaces stabilisées arsenic. La quantité de matière déposée utilisée pour cette étude est de 1MC (choix établi à la fin du paragraphe précédent). Cette quantité est censée produire une forte densité d'îlots en gardant leur taille moyenne la plus faible possible. La gamme de température étudiée est comprise entre 300°C et 500°C pour l'InAs et entre 300°C et 550°C pour l' $In_{1-x}Ga_xAs$.

La limite inférieure de T_C a été fixée à 300°C suite à quelques tests préliminaires qui ont montré une cristallisation partielle des îlots, voire même un dépôt complètement amorphe pour les faibles températures de croissance. Pour les hautes températures, supérieures à 500°C, l'InAs devient instable. Une forte désorption est constatée sur les échantillons élaborés dans de telles conditions ($T_C > 500^\circ C$). En AFM (Fig.III.3.6a) aucun petit îlot n'est détecté, et seules des agglomérations d'InAs de grande taille (300 nm de diamètre pour 80 nm de hauteur) sont observés sur la surface. Pour vérifier que ce phénomène est uniquement dû à l'évaporation du matériau et non à un éventuel changement de mode de croissance, un échantillon épitaxié à $T_C=530^\circ C$ avec une épaisseur de 10 MC a été caractérisé par RBS. La figure III.3.6 montre l'image AFM (fig.III.3.6a) et un spectre RBS en géométrie aléatoire (fig.III.3.6b) de cet échantillon. Sur le spectre RBS on ne détecte que des traces d'In et d'As, en quantités négligeables par rapport à la quantité de matière déposée (Fig.III.3.6b), confirmant donc la désorption de l'InAs à cette température de croissance.

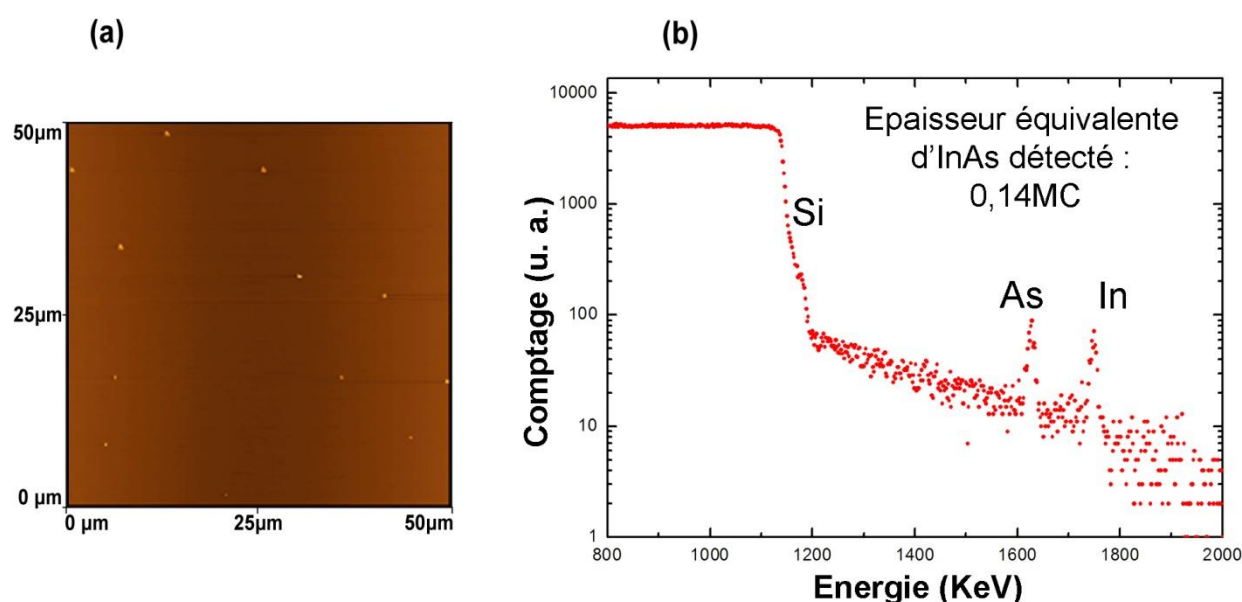


Figure III.3.6: Image AFM (a) et spectre RBS (b) d'un échantillon d'InAs épitaxié à $T_C=530^\circ C$ (dépôt de 10 MC).

III.3.B.a Sur les îlots d'InAs/Si

Dans toute la plage de température, $300^{\circ}\text{C} < T_c < 500^{\circ}\text{C}$, les films RHEED des échantillons ont été traités pour en extraire le temps d'apparition des tâches de Bragg qui est synonyme de la transition 2D/3D du mode croissance et donc de la formation des îlots d'InAs (voir II.2C.b(3)). Connaissant la vitesse de croissance ($v_c = 0.2 \text{ MC/s}$), nous calculons ainsi l'épaisseur critique H_{3D} de cette transition 2D-3D. La figure III.3.7 montre l'évolution de H_{3D} en fonction de T_c . On remarque que H_{3D} est toujours largement inférieure à 1MC. Ce résultat indique que pour ces conditions de croissance le mode de croissance de l'InAs sur Si(001) est de type VW (sans couche de mouillage). On peut cependant noter qu'il existe des systèmes pour lesquels la croissance se déroule dans un mode SK avec des H_{3D} inférieures à l'unité. Un exemple d'un tel système est l'In sur Si(100) qui croît dans le mode SK avec $H_{3D} = 0,5 \text{ MC}$ [140]. L'hypothèse sur le mode de croissance reste donc à confirmer.

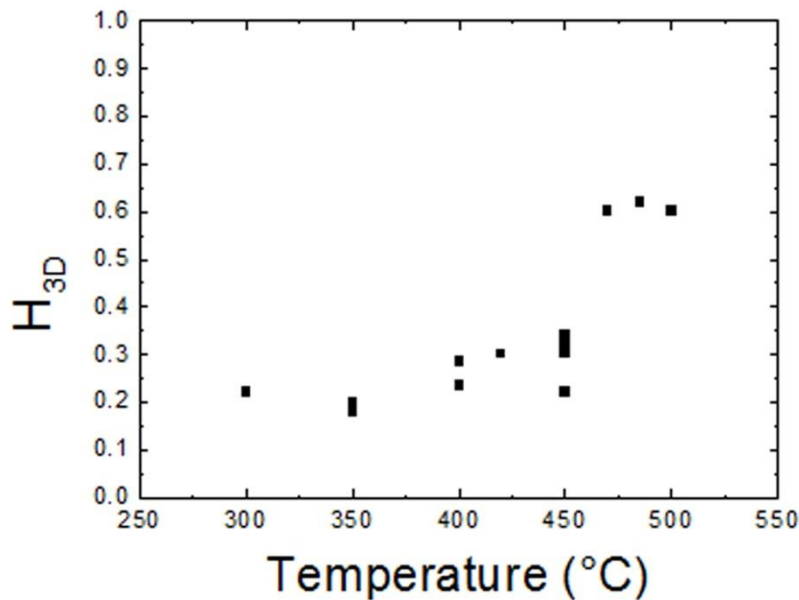


Figure III.3.7: Epaisseur critique H_{3D} pour l'InAs/Si en fonction de la température de croissance T_c .

On peut remarquer sur la figure III.3.7 que les valeurs de H_{3D} mesurées par RHEED pour des T_c supérieures à 470°C sont plus grandes que celles mesurées à des températures plus basses. Cet effet ne peut s'expliquer que comme étant dû à un début de désorption d'In à partir de 470°C . La vitesse de croissance à ces températures en est donc réduite ce qui conduit à une surestimation de la mesure de H_{3D} .

L'un des résultats qui nous surprend dans cette étude est l'invariance de la densité des îlots en fonction de T_c jusqu'à cette température de 470°C . En effet, pour tous les échantillons pour lesquels T_c est comprise entre 300°C et 470°C la densité D des îlots est constante et égale à environ $2 \cdot 10^{11}$ îlots par cm^2 (Fig.III.3.8). Ce comportement du système InAs/Si apparaît contraire à ce qui est observé pour la plupart des systèmes, tel que par exemple le système InAs/GaAs, pour

lesquels il existe une dépendance avec la température de la densité en $\left(\frac{F}{D}\right)^\alpha$ où F est le flux d'éléments III et D le coefficient de diffusion des adatoms sur la surface. La diffusion étant exponentiellement liée à la température (voir le paragraphe II.3.A.a), la densité des îlots devrait donc diminuer avec Tc. Une description purement cinétique de la formation des îlots d'InAs/Si(001) apparaît donc insuffisante et difficile à interpréter.

De la valeur de la densité, on peut généralement extraire la longueur de diffusion λ_D des adatoms d'indium (dans nos conditions de croissance limitée par les éléments III, la cinétique est limitée par celle des adatoms d'éléments III) par la relation simple [141] : $2 \cdot \lambda_D = \frac{1}{\sqrt{\rho}}$ (avec ρ densité des îlots). On obtiendrait ainsi une longueur de diffusion pour les adatoms d'indium égale à 11 nm pour cette gamme de températures allant de 300 à 470°C.

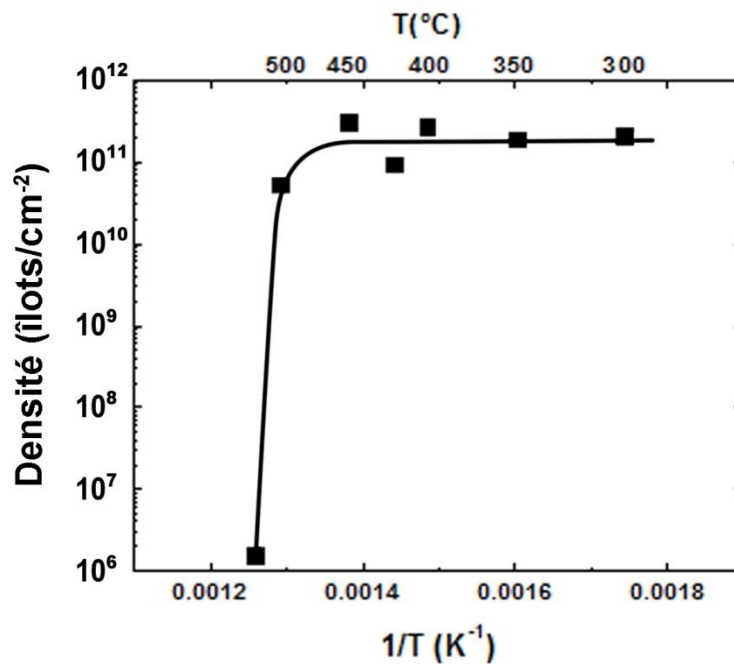


Figure III.3.8: Densité des îlots d'InAs (en îlots par cm²) en fonction de la température de croissance Tc.

Le plan d'îlots obtenus pour toute la fenêtre de températures étudiées est plutôt homogène en taille. On peut néanmoins distinguer l'apparition d'une bimodalité pour les croissances réalisées aux Tc supérieures à 420°C (Fig.III.3.9). La quantité d'îlots de grande taille étant très faible par rapport aux petits, cette bimodalité n'affecte que légèrement la densité (comme nous l'avons mentionné plus haut). La distribution en taille des îlots reste aussi identique pour tous les échantillons allant de Tc=300°C jusqu'à 470°C. La hauteur moyenne des petits îlots fluctue entre 2 et 4 nm et leur diamètre moyen entre 5 et 10 nm. A 500°C, la hauteur moyenne des îlots ne dépasse pas 4 nm mais leur diamètre atteint 15-20 nm.

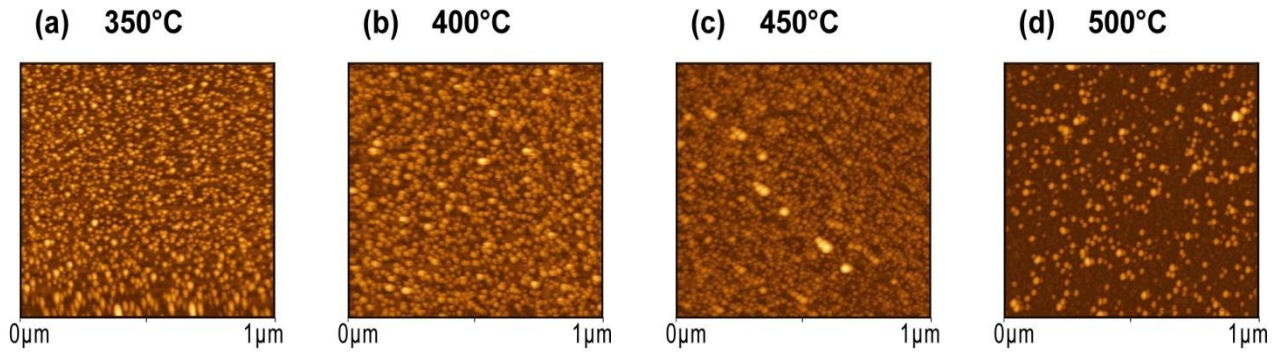


Figure III.3.9: Images AFM d'îlots d'InAs épitaxiés à différentes températures de croissance.

III.3.B.b Sur les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}$

D'après les études RHEED et AFM menées sur les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour différentes valeurs de x , le comportement de leur croissance en fonction de la température est apparemment semblable à celui de l'InAs. En effet, l'apparition des taches de Bragg sur le diagramme RHEED est aussi observée pour des épaisseurs déposées inférieures à 1MC.

La densité des îlots déduite des images AFM est toujours constante et de l'ordre de 10^{11} îlots/ cm^2 . On peut remarquer qu'à 500°C, la densité des îlots augmente avec la diminution de la teneur en indium.

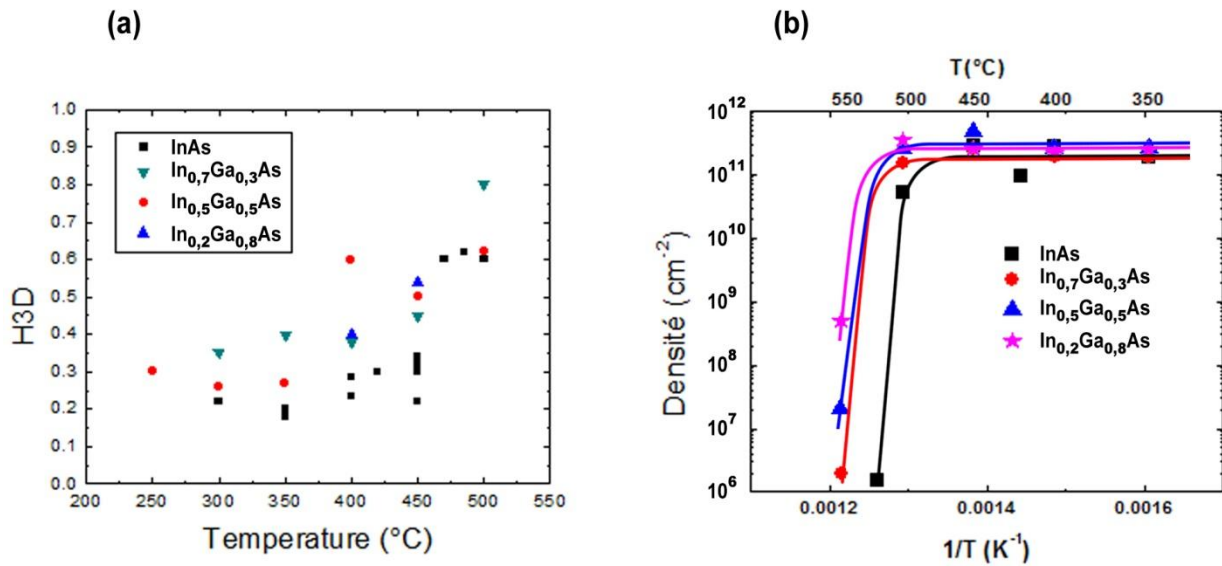


Figure III.3.10: Evolution de H_{3D} (a) et de la densité des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (b) en fonction de T_c (rapport $V/III=20$) pour différentes teneurs en Ga.

La taille moyenne des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ sur Si(001), indépendamment de la concentration en Ga, est aussi très proche de celle des îlots d'InAs. La figure III.3.11 montre l'influence de T_c sur la croissance des îlots d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$. Comme pour les îlots d'InAs, on peut remarquer une bimodalité dans la taille des îlots d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ pour les T_c supérieures à 400°C.

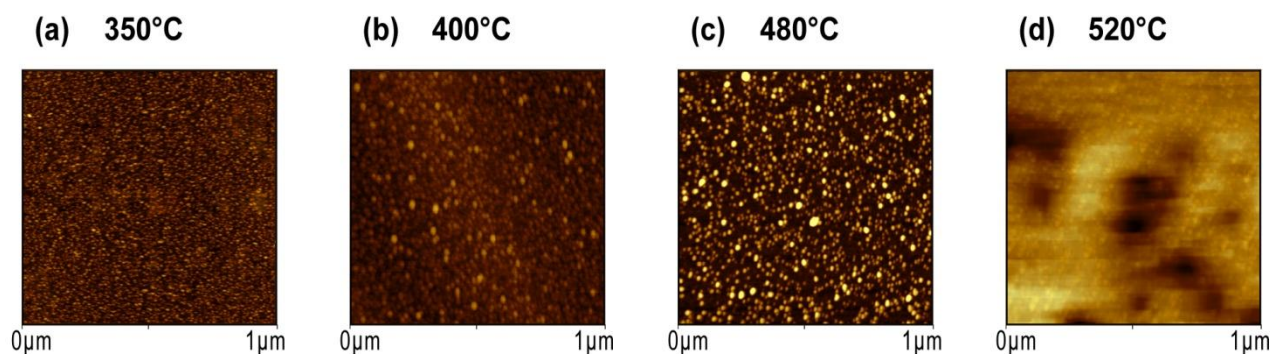


Figure III.3.11: Images AFM des îlots d' $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ épitaxiés à différentes températures de croissance.

III.3.C Influence du rapport V/III

Le rapport V/III utilisé dans les études précédentes a été fixé à 20 pour les raisons mentionnées plus haut. L'excès d'éléments V, proposé par Gunther, donne l'impression d'un rôle mineur joué par ces éléments sur le mode de croissance. Or, la quantité d'éléments V présents en surface, influe de manière radicale sur la mobilité des adatoms d'éléments III, ce qui influe donc également sur le mode de croissance. Dans ce paragraphe, l'étude est faite pour toute la plage des rapports V/III allant de 1 à 20. La température T_c est fixée à 350°C pour l'InAs et à 400°C pour l'InGaAs. La quantité de matière déposée est fixée à 1MC pour les forts rapports et modifiée au besoin pour les faibles rapports V/III.

III.3.C.a Sur les îlots d'InAs/Si

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que dans les conditions de croissance classiques ($V/III = 20$) l'apparition des îlots, mesurée par RHEED, se déroule avant même le dépôt d'une monocouche entière d'InAs. La figure III.3.12 montre l'influence du rapport V/III sur l'épaisseur critique H3D. On observe que H3D augmente quand le V/III diminue. Nous pouvons cependant remarquer que pour les rapports V/III supérieurs à 2,5 (zone I), elle reste toujours inférieure à la MC reflétant un mode de croissance de type VW.

Dans la zone II (rapport V/III compris entre 1 et 2,5), on peut voir que l'apparition des îlots n'a lieu qu'après le dépôt d'au moins une monocouche entière ce qui indique un mode de croissance qui peut s'apparenter au mode SK.

Pour le rapport $V/III < 1$ (et voisin de 1), c'est-à-dire pour des conditions de croissance de l'InAs très riches en éléments III, la surface certainement « stabilisée In » doit forcer la croissance 2D de l'InAs dans un mode de croissance qui peut être associé au mode FVdM. Ce type de croissance en conditions riches en éléments III, est cependant connu pour conduire à des couches III-V défectueuses et souvent inexploitable.

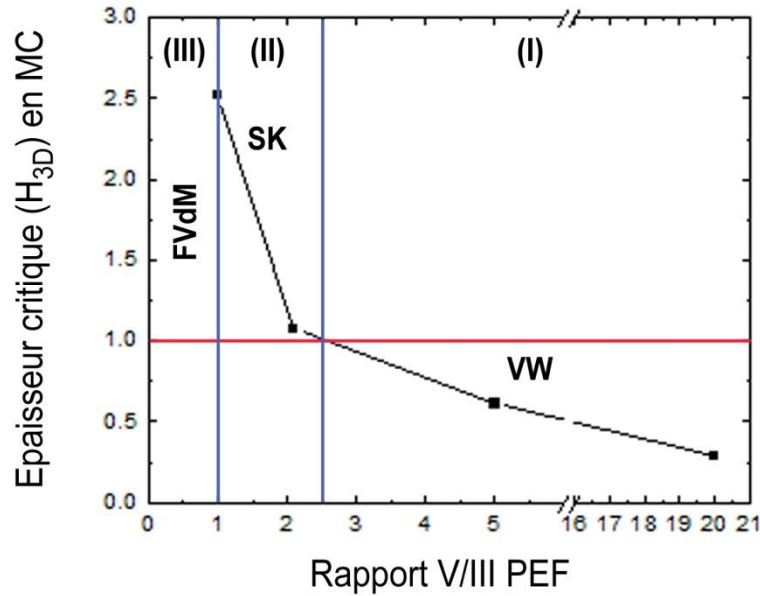


Figure III.3.12: H_{3D} en fonction du rapport V/III pour InAs/Si ($T_c = 350^\circ\text{C}$).

Concernant maintenant la taille et la densité des îlots, l'étude AFM (Fig.III.3.13) montre que, lorsque le rapport V/III diminue, la densité des îlots augmente dans le même temps que leur taille diminue (Fig.III.3.14).

Remarque : Pour les très faibles rapports V/III (3 et 5), il semble qu'un phénomène de coalescence soit mis en jeu pour conduire à la formation d'îlots de plus grande taille et l'homogénéité en taille en est ainsi diminuée.

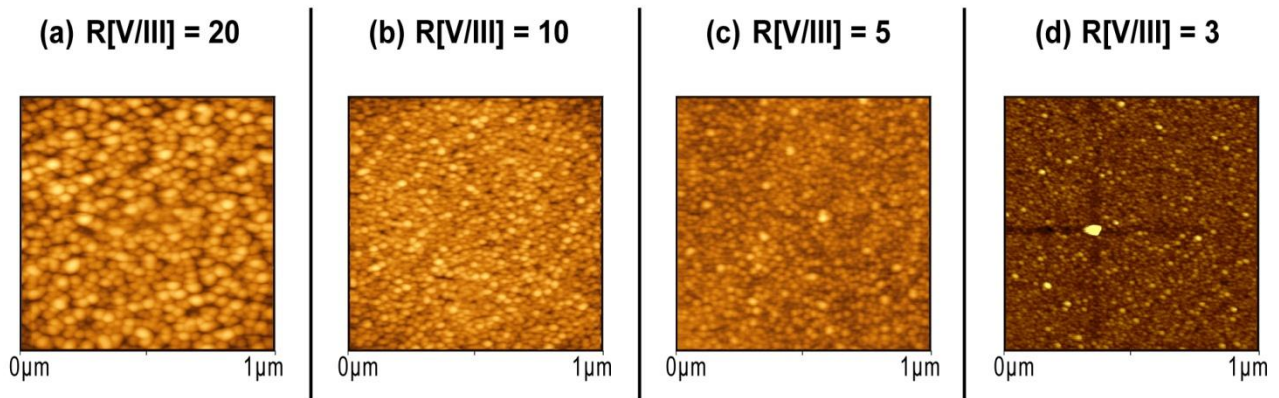


Figure III.3.13: Images AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ d'îlots d'InAs épitaxiés pour des rapports V/III de 20 (a) 10 (b) 5 (c) et 3 (d). $T_c = 350^\circ\text{C}$.

Une interprétation purement cinétique pour expliquer l'augmentation de la densité des îlots lorsque le rapport V/III diminue, est à nouveau inadaptée comme pour le cas de la dépendance de la densité en fonction de T_c . En effet, il est généralement observé en mode de croissance SK ou VW que la diffusion des adatoms d'éléments III augmente lorsque le rapport V/III diminue, ce qui devrait donc conduire, dans notre cas, à une diminution de la densité des îlots. Pour comprendre ce

résultat, il faut certainement mettre en cause, dans notre cas, le mode de croissance VW initié à basse température (350°C) qui privilégierait un mécanisme de murissement des îlots d'autant plus fort que le rapport V/III serait élevé [142], ce qui conduirait par conséquent à une diminution de leur densité.

L'étude de la croissance pour les rapports V/III inférieurs à 2,5 (zone II et III) n'a pas été approfondie. Dans cette zone, la croissance de type SK renforcera la probabilité de la présence d'une couche de mouillage préjudiciable entre les îlots. Il est préférable en effet, dans le cas de ce système InAs/Si à fort désaccord paramétrique, d'éviter la présence d'une couche de mouillage qui contiendrait une très grande densité de dislocations néfastes pour l'émission de lumière. Une couche de mouillage est de plus une cause d'une perte de confinement dans les boîtes quantiques et donc de la diminution de l'efficacité de tels émetteurs de lumière. Pour cette raison, dans le cadre de ce projet, nous avons choisi d'exploiter les conditions de croissance de la zone I pour lesquelles la présence d'une couche de mouillage pouvait être évitée.

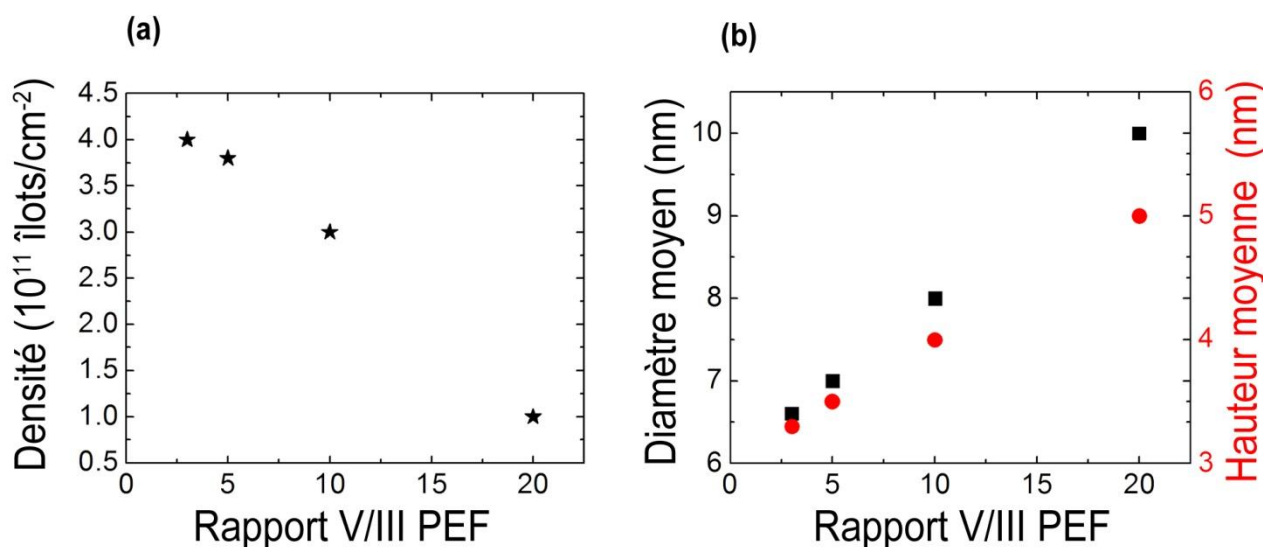


Figure III.3.14: Densité et diamètre moyen des îlots d'InAs en fonction du rapport V/III.
 $T_c=350^\circ\text{C}$.

III.3.C.b Sur les îlots d'In_{1-x}Ga_xAs/Si

L'évolution de l'épaisseur critique H_{3D} de couches d'In_{1-x}Ga_xAs en fonction du rapport V/III est présentée sur la figure III.3.15 pour différentes teneurs x en gallium.

Comme pour l'InAs, l'épaisseur critique H_{3D} pour les couches d'In_{1-x}Ga_xAs augmente donc lorsque le rapport V/III diminue. L'augmentation de H_{3D} avec la teneur en Ga est d'autant plus forte que le rapport V/III est faible. Ainsi, pour un très faible rapport V/III égal à 2, l'épaisseur critique est supérieure à 1MC et le mode de croissance est de type SK sur toute la gamme de teneurs en Ga. Par contre, pour les rapports V/III standard que nous avons généralement utilisés (5

à 20), l'influence de la teneur en Ga reste négligeable puisque H_{3D} reste toujours inférieure ou égale à 1MC.

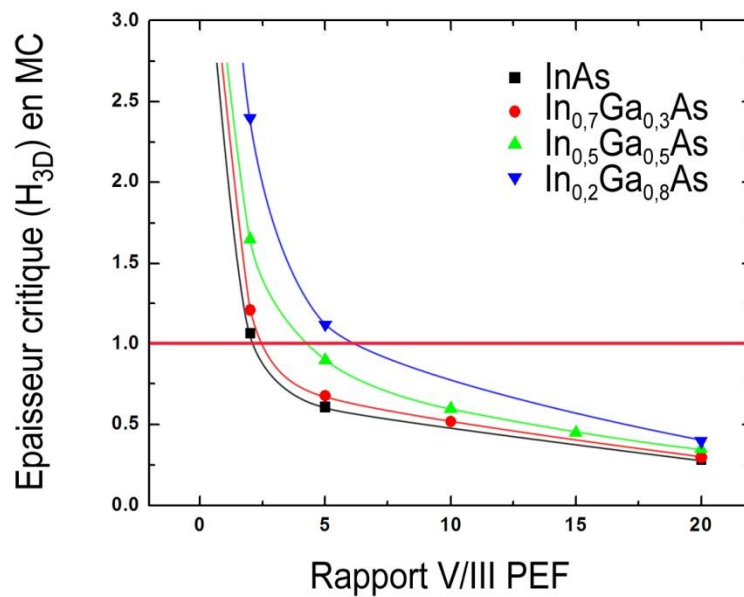


Figure III.3.15: H_{3D} en fonction du rapport V/III pour différentes teneurs x en Ga dans $In_{1-x}Ga_xAs$ à $T_C=450^\circ C$.

III.3.D Etude de la relaxation des contraintes

Après avoir étudié l'influence des paramètres de croissance (T_c , rapport V/III, épaisseur et composition d'In(Ga)As déposée) sur l'épaisseur critique H_{3D} et sur les tailles et dimensions des îlots, nous allons maintenant présenter les propriétés structurales des îlots d'In(Ga)As qui ont été évaluées en s'appuyant sur l'étude de leur relaxation à partir des diagrammes de diffraction RHEED et sur leur caractérisation par microscopie TEM.

III.3.D.a Relaxation des îlots d'InAs

Dans le chapitre II (II.4.A.b) nous avons expliqué la manière de mesurer la variation de $\Delta a/a$ de l'InAs lors de la croissance à partir de la variation de $\Delta d/d$ mesurée entre les raies puis les taches de diffraction observées sur le diagramme RHEED au cours de cette croissance.

Dans la figure III.3.16 nous montrons la variation de $\Delta a/a$ en fonction du temps de croissance pour l'InAs épitaxié à différentes températures T_c . Au tout début de la croissance les raies de l'InAs sont confondues avec celles du Si. L'InAs est parfaitement contraint sur le Si. Ensuite, la relaxation intervient rapidement, typiquement après 1 s de croissance soit 0,2 MC d'InAs, et ce quelle que soit la température de croissance. Cette épaisseur correspond à l'épaisseur critique H_{3D} . On peut donc supposer que c'est d'abord une relaxation élastique qui intervient dans les îlots.

Après 2 à 2,5 secondes de croissance soit 0,4 MC d'InAs, la relaxation est totale et $\Delta a/a$ ne varie plus. La contrainte ne pouvant être totalement relaxée élastiquement, on peut aussi supposer que la relaxation plastique des îlots d'InAs par des dislocations ou autres défauts intervient donc très rapidement voire en même temps que leur formation.

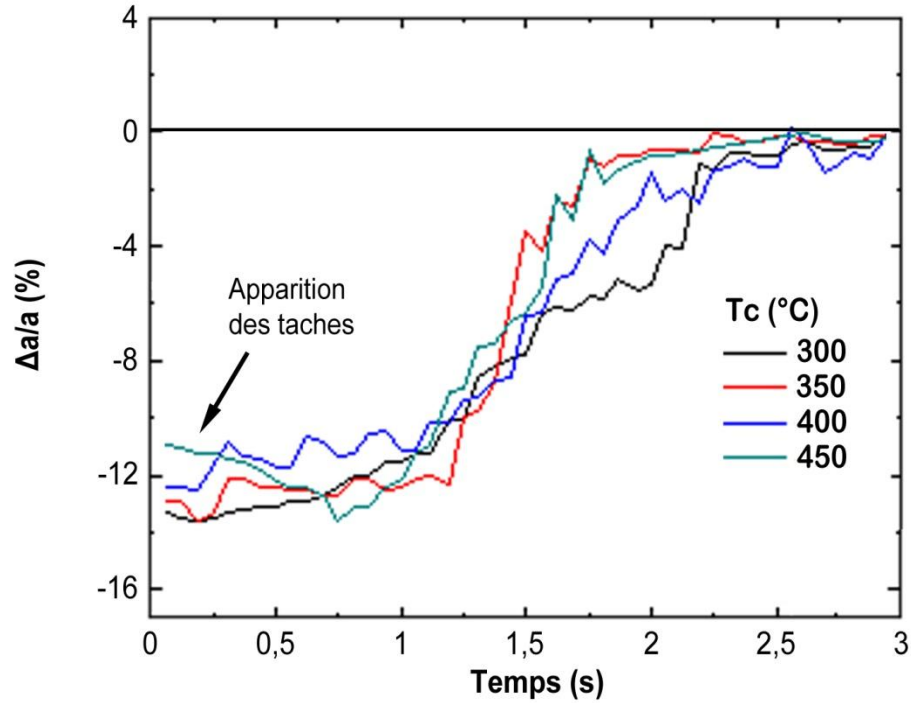


Figure III.3.16: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d'InAs pour différentes températures de croissance. Le rapport V/III est égal à 20.

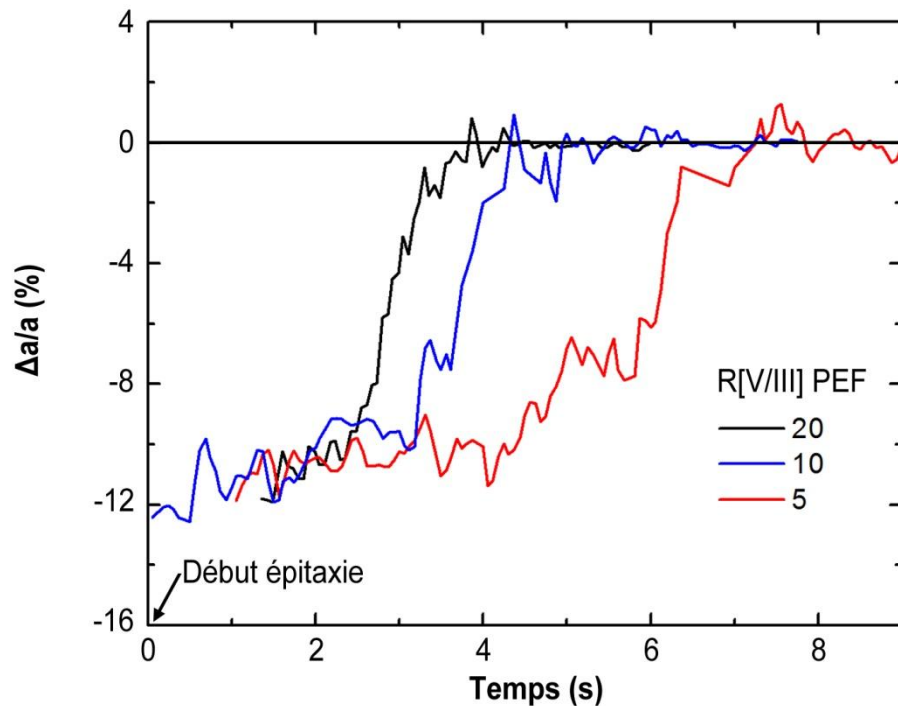


Figure III.3.17: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d'InAs pour différents rapports V/III. $T_c=400^\circ\text{C}$.

Contrairement à l'invariance de la relaxation de l'InAs en fonction de T_c , on observe que la relaxation est accélérée lorsque le rapport V/III augmente (dans la gamme 5-20 que nous avons étudiée, Fig.III.3.17). On note cependant que cette accélération est à associer à l'épaisseur critique H_{3D} qui est plus faible lorsque le rapport V/III augmente. De la même manière que pour l'étude en T_c , la relaxation est très rapidement totale et laisse donc aussi présager d'une relaxation plastique immédiate des îlots formés et ce quel que soit le rapport V/III. Ce paramètre de croissance ne paraît donc pas non plus pouvoir être utilisé pour repousser la relaxation plastique des îlots d'InAs.

III.3.D.b Relaxation des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

L'évolution de l'épaisseur critique H_{3D} de couches d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ en fonction de la composition en Ga est présentée sur la figure. III.3.18a pour différentes T_c et sur la figure III.3.18b pour différents rapports V/III.

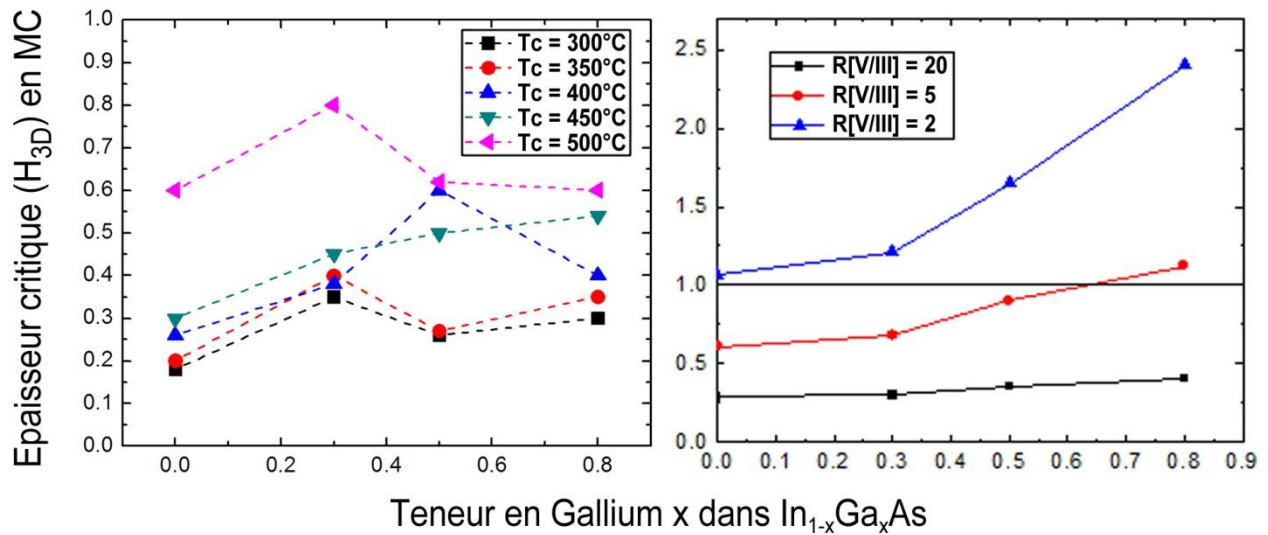


Figure III.3.18: H_{3D} en fonction de la teneur x en Ga dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour : (a) différentes T_c (à $V/III=20$) et (b) différents rapports V/III (à $T_c=450^\circ\text{C}$).

Comme attendu, l'épaisseur critique H_{3D} augmente avec la teneur en Ga du ternaire $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ qui diminue le désaccord de maille avec Si. L'étude de la relaxation des contraintes à partir des diagrammes de diffraction RHEED en fonction de la teneur en Ga est résumée sur la III.3.19 qui compare les relaxations des îlots d'InAs, de $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ et de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$. Le désaccord paramétrique entre l' $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ et le Si est de 9,3% et celui de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ est de 7,8%. Ces valeurs correspondent parfaitement aux valeurs mesurées expérimentalement à partir de la mesure de $\Delta d/d$. La relaxation des îlots de $\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{As}$ est très similaire à celle des îlots d'InAs avec une relaxation très rapide après H_{3D} . Par contre, pour les îlots de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, la relaxation apparaît un peu plus lente, ce qui laisse présager une relaxation plastique retardée et moins rapide. On peut donc supposer pouvoir fabriquer des îlots de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ qui soient exempts de dislocations de misfit.

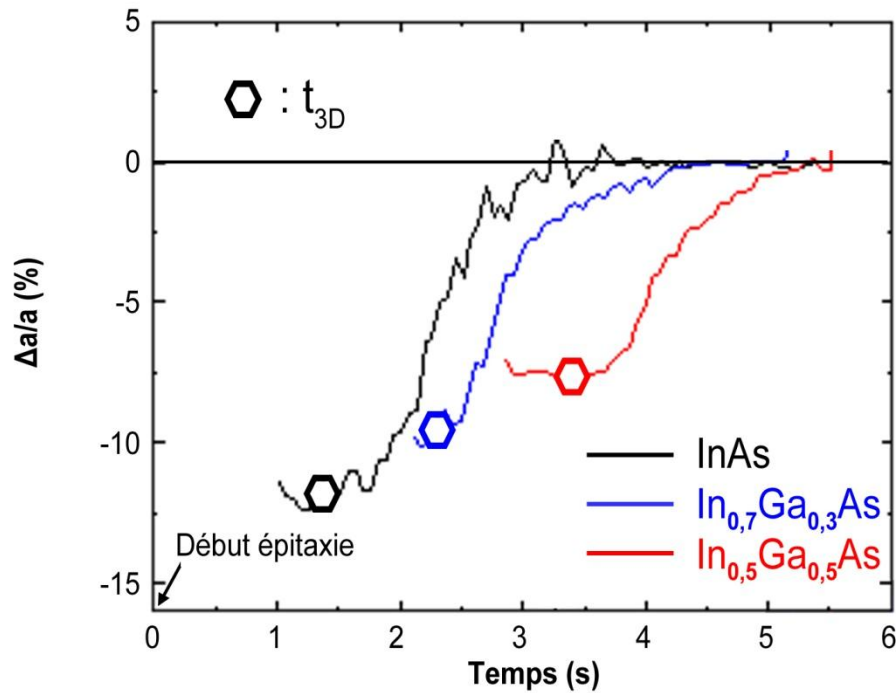


Figure III.3.19: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour différentes teneurs en Ga. $T_c=400^\circ\text{C}$, rapport V/III=20.

III.3.E Caractérisation structurale des îlots d'InAs/Si et d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{Si}$ par TEM

III.3.E.a Caractérisation structurale des îlots d'InAs

Le premier résultat important apporté par les images TEM se trouve dans le fait que le réseau cristallin des îlots est bien une prolongation de celui du substrat. En d'autres termes, l'InAs est en relation d'épitaxie avec le silicium. L'analyse des images TEM par transformée de Fourier confirme cette relation d'épitaxie. Elles montrent en effet que les taches de diffraction, en réseau hexagonal, de l'InAs ont la même orientation que celles du Si (Fig.III.3.20).

En comparant les distances entre les taches de diffraction de l'InAs et celles du Si, on peut remonter au désaccord de paramètre de maille. On trouve que dans la direction de croissance le désaccord est de 11,6% et dans le plan parallèle à l'interface le désaccord est de 10% : on peut donc supposer que l'InAs est complètement relaxé dans la direction de croissance où la surface est libre alors qu'une contrainte résiduelle de 1,5% est observable dans le plan parallèle à l'interface.

Comme attendu à partir des mesures RHEED, la relaxation presque totale de l'InAs est de nature plastique avec l'apparition de défauts structuraux. Dans la quasi-totalité des îlots d'InAs on observe en effet deux types de défauts, à savoir les dislocations de misfit et les macles.

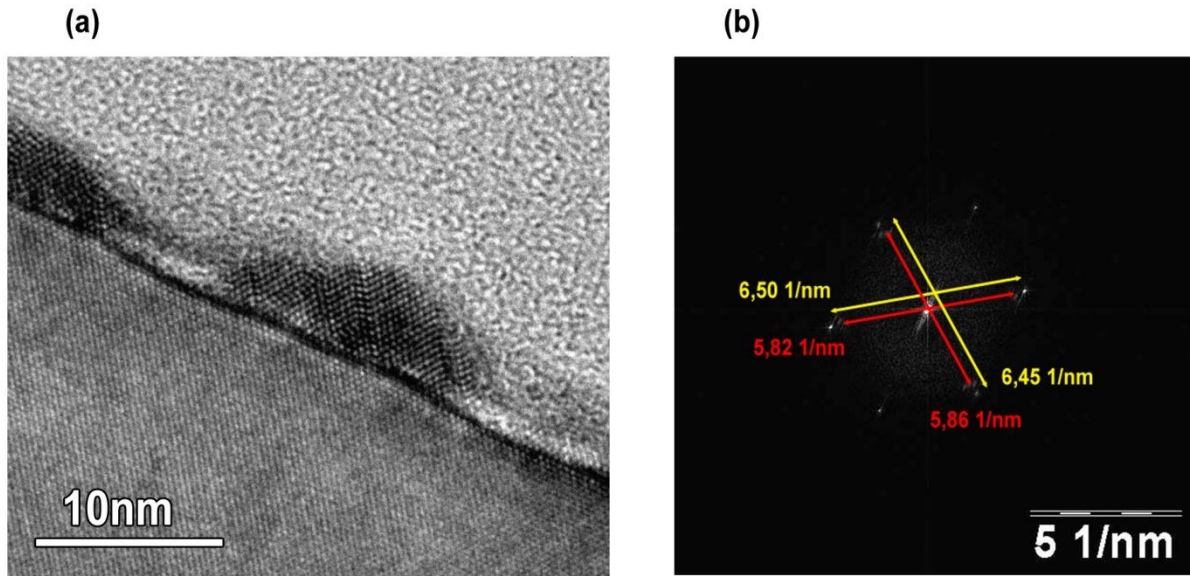


Figure III.3.20: Image TEM en coupe transversale (a) et transformée de Fourier (b) d'un îlot d'InAs épitaxié dans les conditions standard ($T_C=420^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$).

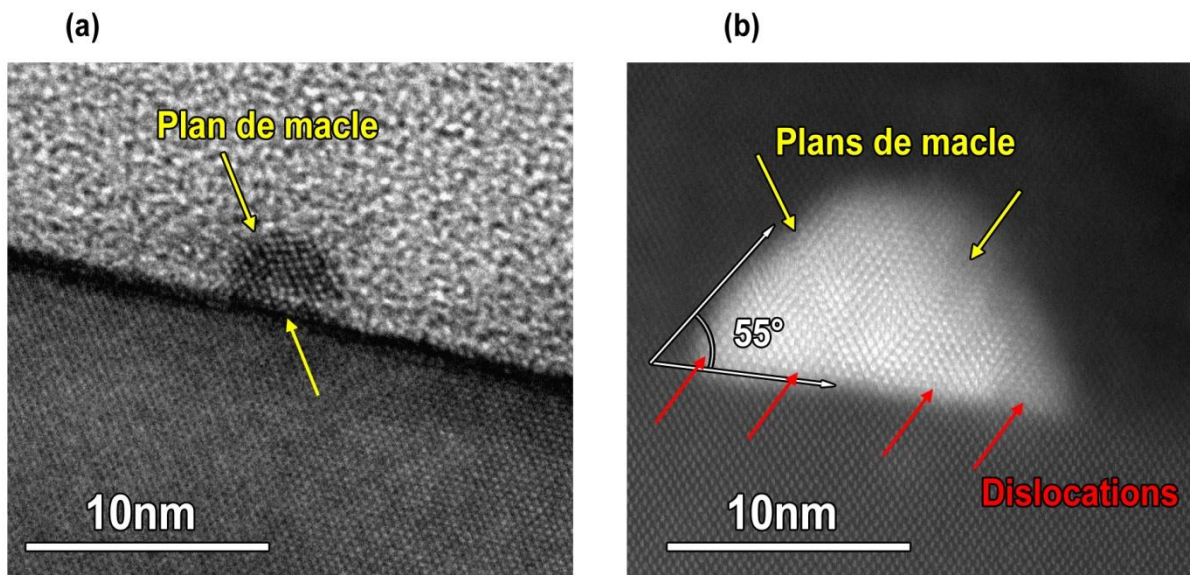


Figure III.3.21: Maclage (flèches jaunes) et dislocations (flèches rouges) dans un petit îlot d'InAs (diamètre égal à 5 nm) épitaxié à basse T_c (a) et dans un îlot plus grand (diamètre égal à 16 nm) épitaxié à haute T_c (b).

On observe une ou plusieurs dislocations dans un îlot dès que son diamètre dépasse 4-5 nm, dimension la plus petite que nous ayons pu obtenir et qui était visée dans le cadre de ce travail. Les macles sont aussi présentes dans la plupart des échantillons mais leur densité en fonction de la température de croissance T_c va à l'inverse de celle des dislocations. A hautes T_c (Fig.III.3.21b), le ratio dislocations/macles est ainsi plus fort qu'à basses T_c (Fig.III.3.21a). Ceci est un

comportement classique de la relaxation plastique pour laquelle une activation thermique est nécessaire pour la nucléation et le glissement vers l'interface des dislocations qui vont participer à cette relaxation. Ceci doit cependant être modéré par l'effet d'augmentation de taille des îlots qui accompagne l'augmentation de T_c . On observe aussi sur les plus gros îlots la tendance au développement de facettes faisant un angle de 55° avec la surface de Si(001) et qui seraient donc des facettes {111}. Enfin, on observe sur ces images l'absence de couche de mouillage qui confirme le mode de croissance VW pour les îlots d'InAs/Si.

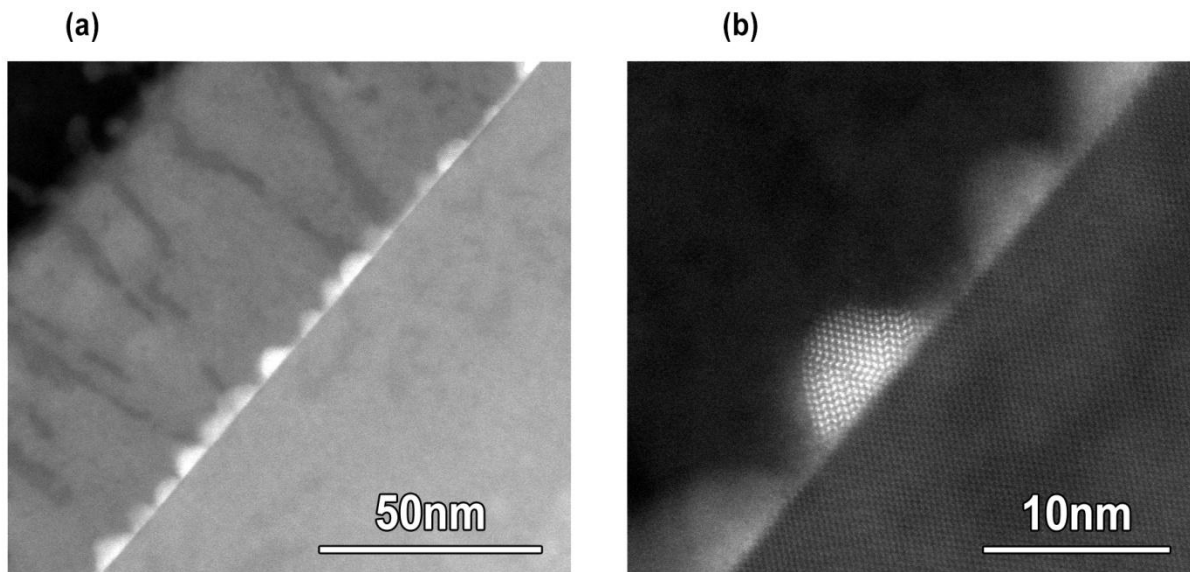
Cette étude TEM nous montre clairement que les îlots d'InAs 'pur' épitaxiés sur Si(001) relaxent toujours plastiquement et ce, quelle que soient les conditions de croissance et leur taille.

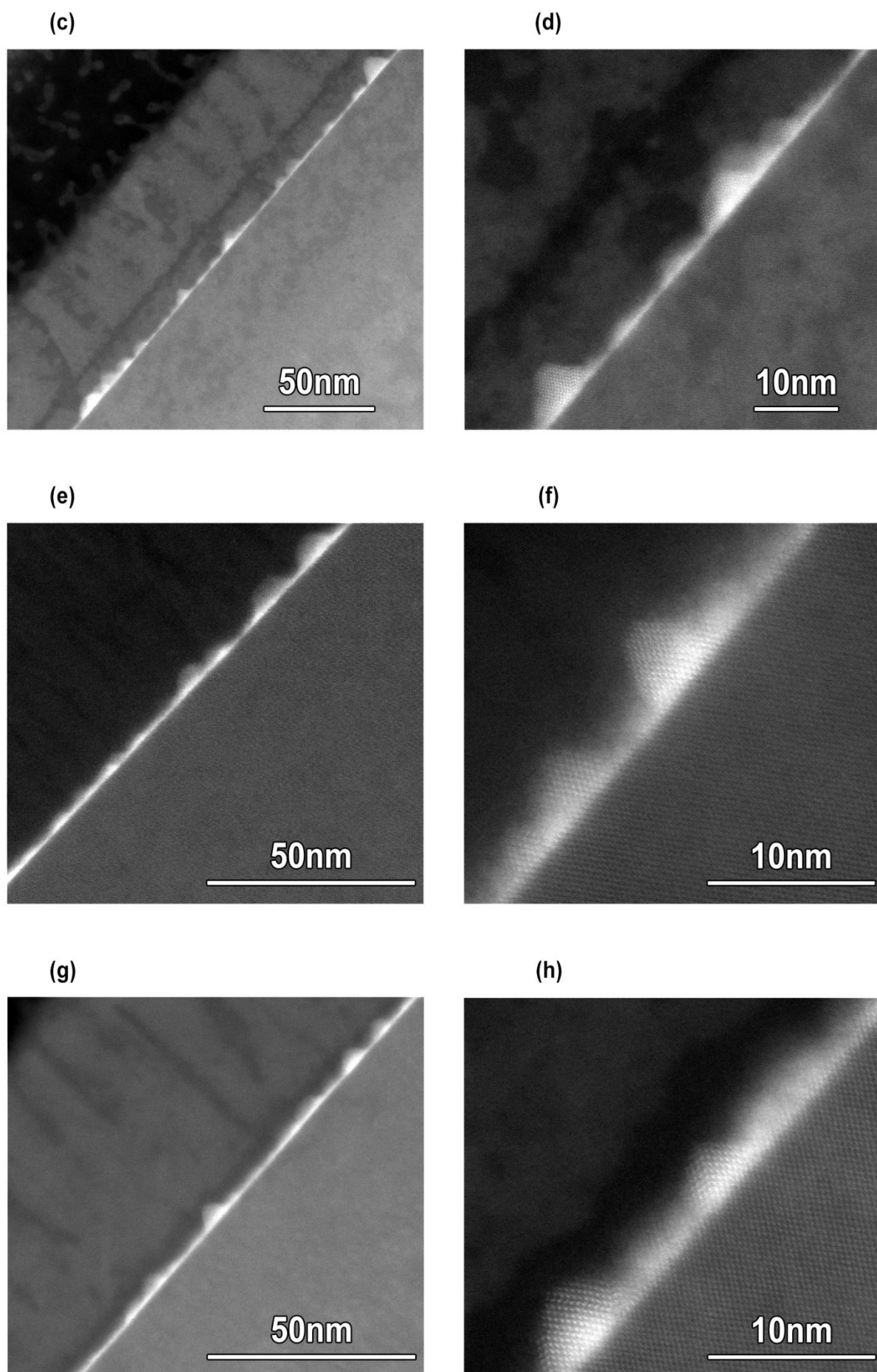
Remarque : C'est sur la base de cette étude que nous avons été conduits à épitaxier des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour en diminuer le désaccord de maille avec le Si.

III.3.E.b Caractérisation structurale des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

1- Conditions de croissance standard ($T_c=350^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$)

La figure III.3.22 illustre l'étude TEM systématique que nous avons réalisée sur des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (épitaxiés dans des conditions standard) en fonction de la concentration en Ga (10% à 60%). Les îlots ont été encapsulés par du Si amorphe Si:a (voir IV.2.B.a). Nous pouvons observer que les propriétés structurales des îlots pour les compositions les plus pauvres en Ga (10% à 50%) sont très similaires à celles des îlots d'InAs.





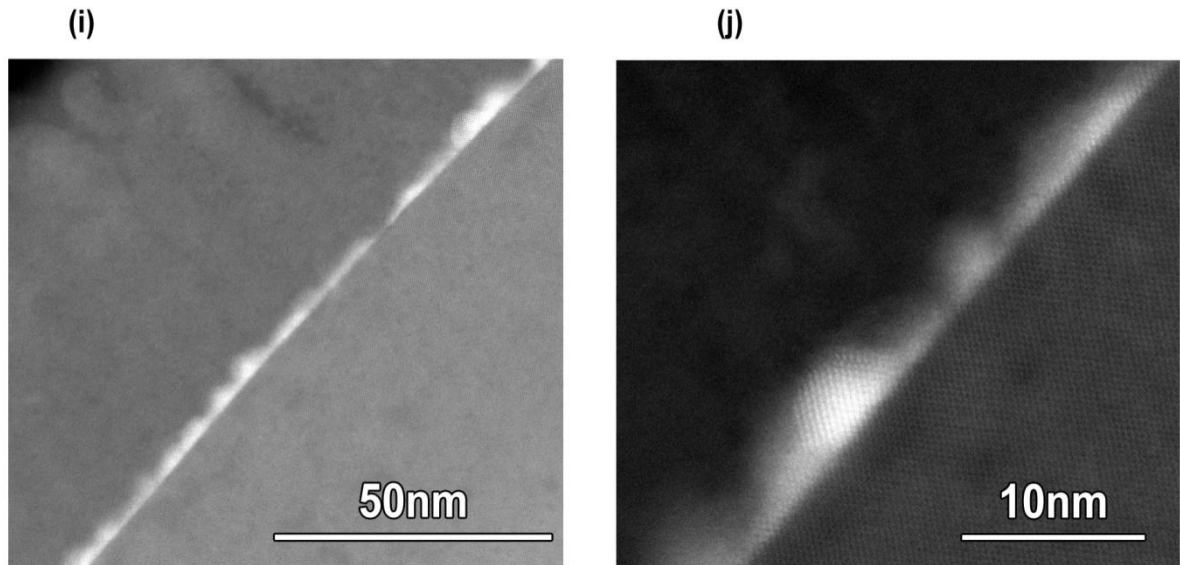
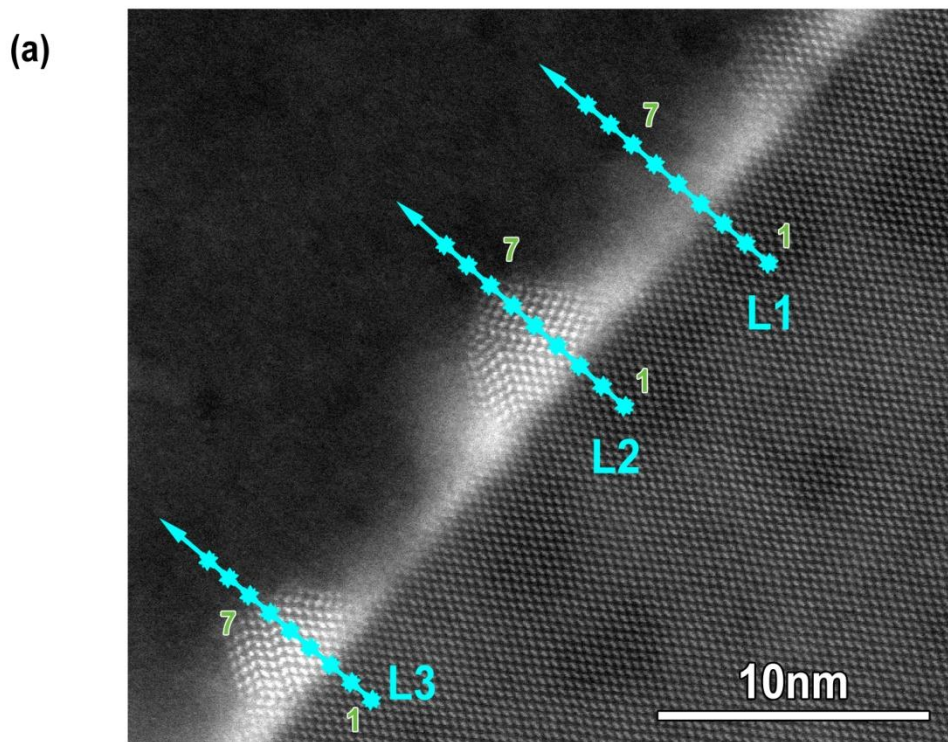


Figure III.3.22: Images TEM montrant des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ avec des teneurs x en Ga de : $x=10\%$ (a et b), $x=20\%$ (c et d), $x=30\%$ (e et f), $x=40\%$ (g et h), $x=50\%$ (i et j), épitaxiés dans des conditions standard ($T_c=350^\circ\text{C}$, rapport V/III=20) et encapsulés par du Si:a à 250°C .

Les mêmes types de défauts (macles, dislocations) et en proportion sensiblement égale que dans les îlots d'InAs sont présents dans ces îlots. Aussi, nous pouvons observer la présence, entre ces îlots, d'une couche de mouillage qui n'avait pas été détectée à partir des analyses RHEED ($H_{3D} < 1\text{MC}$). Son épaisseur semble d'autant plus grande que la teneur en Ga augmente, ce qui s'explique bien par la diminution de la contrainte associée à cette augmentation.



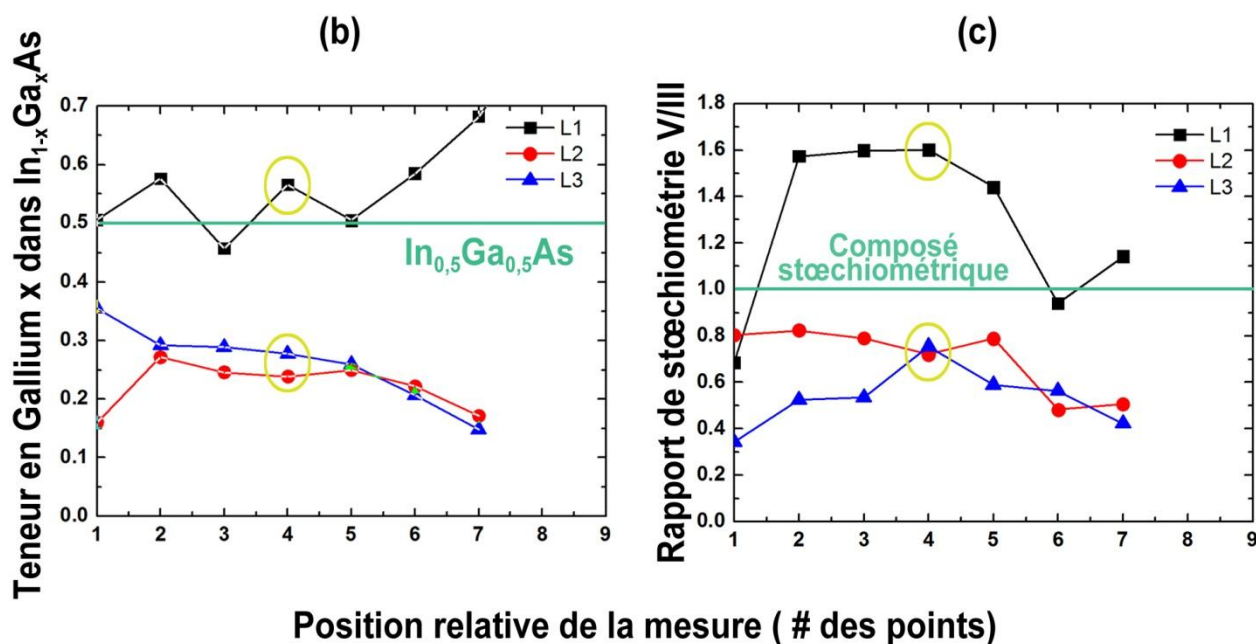


Figure III.3.23: Evaluation de la composition à travers une couche de mouillage (L1) et à travers deux îlots (L2 et L3) de l'échantillon d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ par mesures HAADF-STEM.

Une analyse chimique par HAADF-STEM (Fig.III.3.23) montre que les îlots sont plus riches en indium que prévu (Fig.III.3.23b L2 et L3), sans doute au détriment d'un enrichissement en gallium de la couche de mouillage (Fig.III.3.23b L1). Plus la taille d'un îlot est grande plus l'enrichissement en indium semble important. On peut aussi observer une augmentation de la composition en indium au fur et à mesure que l'on se déplace vers le sommet de l'îlot (Fig.III.3.23b L2 et L3). Enfin, on trouve un excès d'arsenic au-dessus de la couche de mouillage et, à l'inverse, un excès d'éléments III est détecté au voisinage des îlots (Fig.III.3.23c).

2- Conditions de croissance à haute température HT ($T_c=500^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$)

Le résultat marquant de cette étude a ensuite été obtenu pour des îlots d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ épitaxiés avec une température de croissance de 500°C (le rapport V/III était égal à 20). La figure III.3.24 montre une image TEM de ces îlots. On peut observer une grande dispersion en taille de ces îlots. Une analyse de la composition de ces îlots évaluée par une mesure HAADF-STEM montre que les gros îlots ($D>15\text{ nm}$) avaient typiquement une composition de $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ et les petits îlots ($D<15\text{ nm}$) avaient une composition de $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$.

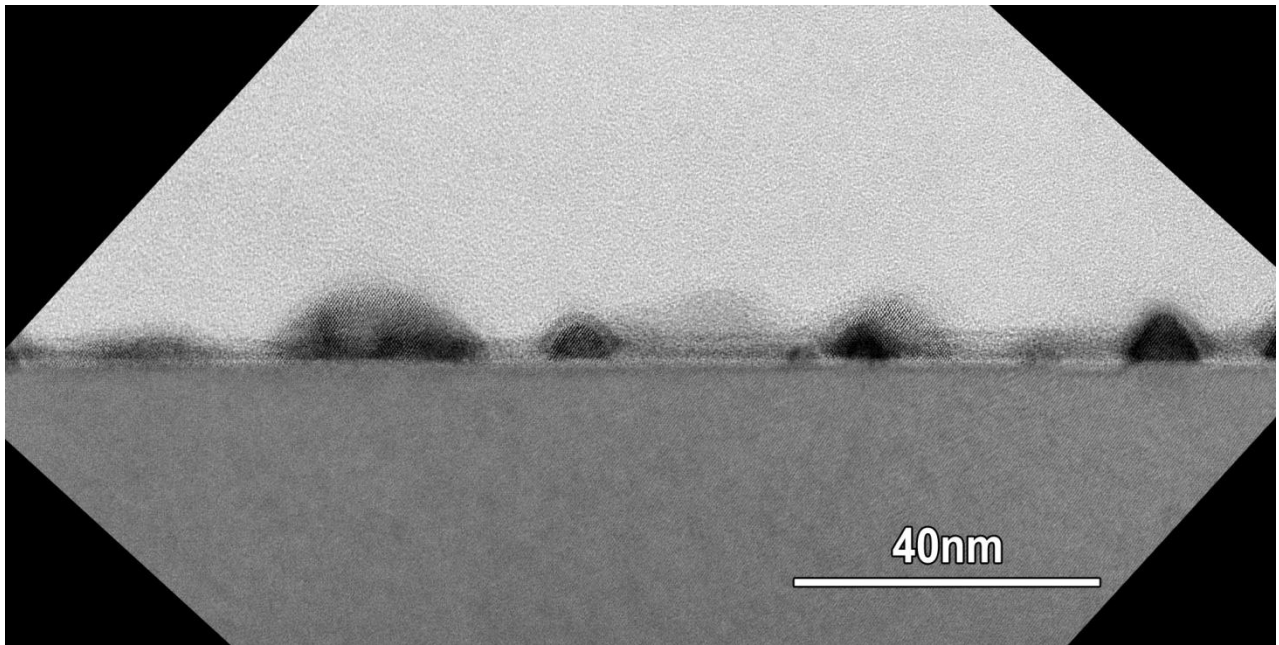


Figure III.3.24: Image TEM des îlots d'In_{0,5}Ga_{0,5}As épitaxiés à HT (500°C et rapport V/III=20), montrant leur dispersion en taille.

Alors que les gros îlots d'In_{0,65}Ga_{0,35}As présentaient, comme attendu, une ou quelques dislocations (Fig.III.3.25b), les petits îlots d'In_{0,4}Ga_{0,6}As étaient exempts de défauts structuraux dès lors que leur diamètre ne dépassait pas 5 nm (Fig.III.3.25a).

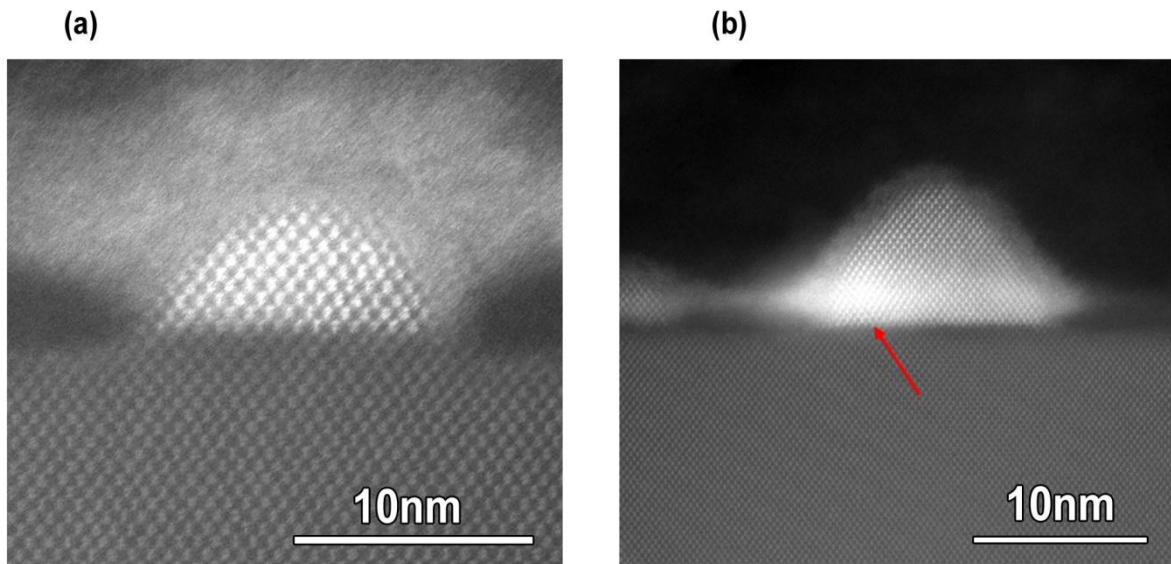


Figure III.3.25: Images TEM : (a) d'un îlot d'In_{0,4}Ga_{0,6}As sans défaut structural de relaxation plastique ($D=5$ nm), (b) d'un îlot d'In_{0,65}Ga_{0,35}As avec une dislocation (flèche rouge) ($D=15$ nm). L'échantillon a été épitaxié à : $T_c=500^\circ\text{C}$, rapport V/III=20.

Une analyse de phase 'géométrique' GPA (Geometric Phase Analysis) a été menée sur l'image HAADF de l'îlot de la figure III.3.25a pour en extraire une image des déformations du cristal. La

GPA est une technique semblable à celle du filtrage de Bragg, à la différence que l'image est reconstruite à partir de la phase et non de l'amplitude [143]. En effet, une transformée de Fourier est tout d'abord conduite sur l'image originale. Les taches de Bragg principales apparaissant sur l'image de phase sont sélectionnées sans le nuage diffus les entourant, ce qui élimine le bruit. Une transformée de Fourier inverse est ensuite appliquée à l'image de phase ce qui engendre une nouvelle image directe adaptée à l'étude quantitative des déformations.

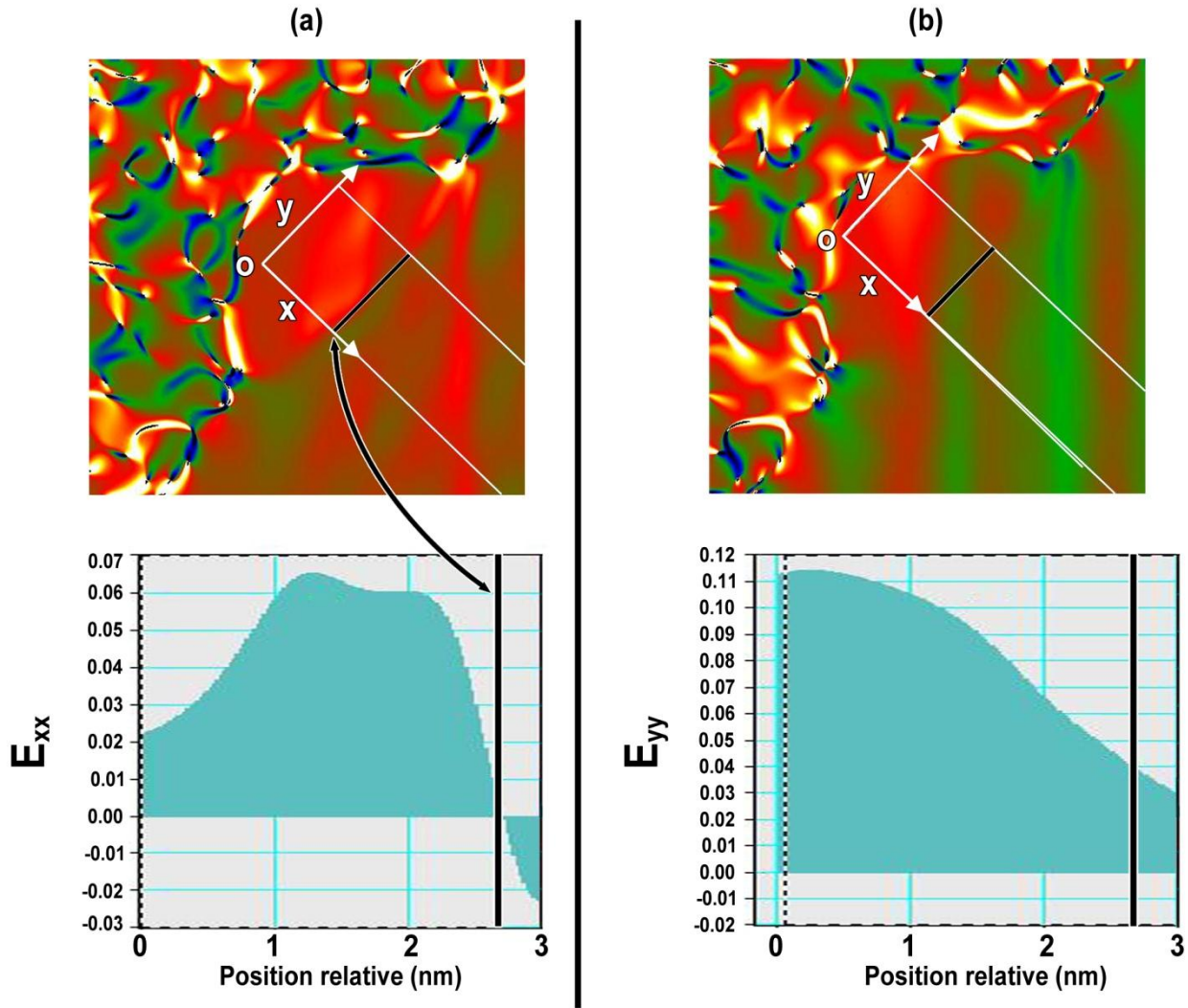


Figure III.3.26: Analyse GPA de l'îlot relaxé élastiquement (voir figure précédente) suivant les déformations E_{xx} (a) et E_{yy} (b).

L'analyse GPA de l'îlot de la figure III.3.25a donne les deux images du haut de la figure III.3.26. Ces images montrent une variation monotone des couleurs, donc des déformations, au sein de l'îlot et à l'interface îlot/substrat, ce qui indique que cette interface est exempte de dislocations et que la relaxation est purement élastique. La valeur de la déformation E_{xx} décroît significativement vers le

sommet de l'îlot en même temps que la déformation latérale E_{yy} augmente. Cela illustre l'effet de relaxation élastique par les surfaces libres du fait de la géométrie de l'îlot (et son facteur d'aspect).

Après la présentation de ce résultat encourageant, nous finissons cependant cette partie en rappelant que les simulations théoriques prédisent que la quantité de In minimale permise dans les îlots pour aboutir à un confinement électronique dans la structure proposée est de 50 à 70%, alors que pour toutes les conditions de croissance sondées, la plus grande teneur en In qui a abouti à des îlots exempts de défauts structuraux de relaxation plastique est de 40%. Ces constatations mettent clairement en évidence la difficulté du challenge posé par le projet BIQUINIS.

III.4 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principales études menées sur la croissance et les propriétés structurales des îlots d'In(Ga)As épitaxiés sur Si(001).

La première étude que nous avons entamée est celle menée en fonction de la quantité de matière déposée. Nous avons trouvé que la densité maximale atteinte correspond à une épaisseur nominale de matière déposée de l'ordre de 1 à 1,5MC. De plus, pour tout dépôt d'une épaisseur comprise entre 0,2 et 2MC, la taille moyenne des îlots ne varie pas significativement. Ce n'est que lorsque l'épaisseur dépasse les 2MC que la taille des îlots augmente significativement et qu'ils contiennent une grande densité de défauts structuraux.

La deuxième étude est celle menée sur l'influence de la température de croissance (T_C). Pour toute la plage de température étudiée l'évolution du diagramme RHEED montre que l'épaisseur critique de la transition 2D-3D du mode croissance est inférieure à la monocouche, ce qui est une donnée nécessaire mais non suffisante pour dire que la croissance se déroule en mode VW. D'autre part, la densité des îlots est constante sur une grande plage de T_C . Ceci met en défaut la théorie cinétique exposée dans le chapitre 2, qui prédit une diminution de la densité avec l'augmentation de T_C .

La troisième étude concerne l'influence du rapport V/III. Cette étude nous a amené à distinguer trois zones de comportements différents.

Dans la première zone (zone I dans Fig.III.3.12), les conditions de croissance sont « standard » : le rapport V/III est supérieur à 2,5. La transition 2D-3D se produit avant le dépôt d'une monocouche et la densité des îlots varie de façon non traditionnelle puisqu'elle augmente lorsque le rapport V/III diminue. L'homogénéité est aussi minimale pour les faibles rapports V/III.

Dans la zone II ($1 < V/III < 2,5$), les îlots apparaissent toujours pour des dépôts dépassant une monocouche entière. L'épaisseur critique H_{3D} augmente inversement proportionnellement au rapport V/III. L'homogénéité des îlots dans cette zone, comme dans la zone I pour les faibles rapports V/III, est minimale.

Dans la troisième et dernière zone ($V/III < 1$), la croissance se déroule plan par plan (F-Vdm) avec un léger excès d'éléments III dans la stœchiométrie.

Il faut noter aussi que le mode de croissance spécial à la frontière entre les zones II et III conduit à des petits îlots très homogènes en taille pour des épaisseurs déposées assez élevées. Ceci nous conduit à croire en la présence d'une couche de mouillage disloquée en dessous de ces îlots.

Enfin, il faut noter que l'augmentation de la teneur en Ga dans les îlots d' $In_{1-x}Ga_xAs$ jusqu'à environ 50% ne change pas de façon significative le comportement global du système (seul H_{3D} augmente légèrement avec la diminution de la contrainte lorsque la teneur en Ga augmente) et les propriétés structurales des îlots produits (des dislocations et macles sont générées quelles que soient les conditions de croissance et la taille des îlots). Ce n'est que pour une teneur en Ga de 60% (désaccord de maille avec le Si de 7%) que des îlots de petites tailles exempts de défauts structuraux ont pu être produits.

En analysant tous les résultats de ces études, en particulier ceux sur l'influence du rapport V/III sur l'épaisseur critique H_{3D} , nous proposons les quelques conclusions suivantes pour interpréter le comportement de notre système :

Pour les faibles rapports V/III (zone II), la croissance se déroule en mode SK. Ensuite, pour des plus forts rapports V/III se rapprochant des conditions standard de croissance (zone I), bien que H_{3D} soit inférieure à la monocouche, le mode de croissance nous paraît plutôt être de type SK (avec $H_{3D} < 1MC$) que VW. Ceci implique que la nucléation débiterait avec la formation d'îlots bidimensionnels. Ces germes après avoir atteint une taille critique se transformeraient en îlots 3D. Ceci est cependant d'autant moins vrai que le rapport V/III augmente ou que la teneur en indium des îlots est forte. Dans ces conditions, nous pensons que le mode de croissance est de type VW.

En ce qui concerne la dépendance de la densité des îlots en fonction du rapport V/III dans la zone I (diminution de la densité lorsque le rapport V/III augmente), nous pensons qu'il faut certainement mettre en cause un mode de croissance VW initié à basse température (350°C) qui privilégierait un mécanisme de murissement des îlots d'autant plus fort que le rapport V/III serait élevé, ce qui conduirait par conséquence à une diminution de leur densité.

Rappelons enfin que l'étude du système $In(Ga)As/Si(001)$ a été conduite dans deux buts principaux.

Le premier but était l'élaboration de petits îlots d' $In(Ga)As$ sur $Si(001)$ exempts de défauts structuraux, permettant de conduire à une émission de lumière efficace sur substrat de silicium, tel que proposé dans le projet BIQUINIS. Malheureusement, la teneur maximale en indium trouvée pour aboutir à des îlots non disloqués (40% d'In), s'est révélée incompatible avec la teneur minimale déduite de l'étude théorique présentée dans le chapitre 1, pour conserver un confinement électronique dans la structure proposée (50-70% d'In).

Nous avons quand même continué le travail (voir chapitre suivant) par la mise en œuvre et l'étude de l'encapsulation d'îlots de différentes compositions en In (principalement comprises entre 50 et 70%) avec l'espoir : 1- que les calculs théoriques aient surestimé la teneur maximale en In et 2-

que la présence de quelques dislocations ou macles dans les îlots ne les rendraient pas complètement inadaptés à l'émission de lumière.

Le second but était d'approfondir les connaissances concernant les propriétés structurales des îlots d'In(Ga)As/Si. Nous avons ainsi apporté une contribution importante avec l'étude de l'influence de quatre paramètres importants (à savoir la quantité de matière déposée, la température de croissance, le rapport V/III et la teneur en In) qui régissent la croissance. Nous avons aussi sondé toutes les configurations susceptibles de fournir des îlots non défectueux. Nous avons ainsi pu fabriquer des îlots d' $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ exempts de défauts structuraux sur Si(001).

Chapitre IV: Encapsulation et spectroscopie optique

IV.1	Introduction	113
IV.2	Encapsulation in-situ des BQs In(Ga)As par du silicium	113
IV.2.A	Mise en œuvre de l'évaporation du silicium au canon à électrons	113
IV.2.A.a	Principe de fonctionnement	113
IV.2.A.b	Installation dans le réacteur III-V	115
IV.2.B	Encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du silicium	116
IV.2.B.a	Encapsulation d'îlots InGaAs par du Si à la température de croissance T_c des îlots : Si cristallin + Si:a.....	116
IV.2.B.b	Encapsulation d'îlots InAs par du Si à T_c puis avec une rampe de température: Si cristallin et effet « montgolfières »	119
IV.2.B.c	Encapsulation d'îlots InGaAs par du Si à $T=250^\circ\text{C}$: Si:a	121
IV.3	Caractérisation optique des boîtes d'In(Ga)As.....	123
IV.3.A	L'état des lieux au démarrage de la thèse.....	123
IV.3.A.a	Photoluminescence des BQs épitaxiées d'InAs/Si	123
IV.3.A.b	Photoluminescence des nanocristaux d'InAs/Si élaborés par implantation ionique 126	
IV.3.A.c	Etudes préliminaires menées à l'INL	128
IV.3.B	Etude de la photoluminescence des structures à BQs d'In(Ga)As/Si.....	130
IV.3.B.a	Photoluminescence du substrat et de la couche silicium d'encapsulation.....	130
IV.3.B.b	Photoluminescence des structures à BQs d'In(Ga)As/Si	134
IV.3.C	Etude du photocourant dans les structures à BQs d'In(Ga)As/Si.....	137
IV.3.C.a	Principe et technique de la spectroscopie de photocourant	137
IV.3.C.b	Photocourant dans les structures à BQs d'In(Ga)As/Si.....	139
IV.4	Conclusion.....	142

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la procédure employée pour réaliser la structure finale envisagée dans le projet BIQUINIS. Je rappelle qu'il s'agit de placer les BOs d'In(Ga)As au sein d'une couche de Si d'épaisseur relativement faible (quelques nanomètres), elle-même placée au sein d'une couche de SiO₂. Après avoir étudié la croissance des BQs d'In(Ga)As sur un substrat de silicium (ou de SOI), nous allons étudier dans ce chapitre leur encapsulation par une couche de Si afin d'évaluer leurs propriétés de photoluminescence. L'objectif ultime de faire croître cette structure sur un substrat SOI aminci, puis de l'encapsuler elle-même par une couche de SiO₂ pour obtenir une possible transition de type I (voir Chapitre II), n'a pu être atteint dans le cadre de ce travail de thèse. Nous ne présenterons donc dans la première partie de ce chapitre que l'étude menée sur l'encapsulation des BQs d'In(Ga)As par une couche de Si. Cette encapsulation a nécessité la mise en place d'un canon à électrons pour l'évaporation du Si dans le réacteur d'épitaxie III-V. Je décrirai donc le principe de fonctionnement et la mise en œuvre du canon à électrons pour l'évaporation du Si. Dans une deuxième partie, je présenterai les propriétés structurales et optiques des structures obtenues.

IV.2 Encapsulation in-situ des BQs In(Ga)As par du silicium

Nous avons déjà évoqué la nécessité d'encapsuler in-situ dans le réacteur III-V, les BQs d'In(Ga)As par du silicium afin de les protéger d'une possible pollution et/ou oxydation en les transférant dans un autre réacteur non connecté au réacteur III-V (notre cas). Pour l'étude des propriétés optiques proprement dites des BQs, il s'agit aussi de les éloigner de la surface par une couche de Si d'épaisseur suffisante pour limiter le piégeage des porteurs par les états de surface. Dans un réacteur EJM, la seule possibilité que nous avons (au lancement du projet BIQUINIS) pour évaporer du Si était d'utiliser un canon à électrons pour avoir des vitesses de croissance relativement élevées.

IV.2.A Mise en œuvre de l'évaporation du silicium au canon à électrons

IV.2.A.a Principe de fonctionnement

La figure IV.2.1 montre une représentation schématique des différentes parties de l'unité principale de l'évaporateur. Un canon à électrons fournit un faisceau d'intensité ajustable (0-90 mA) en accélérant des électrons à l'aide d'une anode sur laquelle est appliquée une tension de l'ordre de 10kV.

Un aimant présent à la base de l'évaporateur modifie la trajectoire du faisceau d'électrons en le rendant « circulaire ». Les électrons viennent ainsi percuter la charge de Si placée dans un creuset

en cuivre refroidi par une circulation d'eau. Le faisceau étant divergent à l'origine, des lentilles magnétiques (bobines) sont nécessaires pour le focaliser. Les lentilles magnétiques donnent aussi la possibilité de changer la position d'impact du faisceau sur la charge. D'une façon générale, nous procédons par balayage automatique sur une grande surface de la charge pour homogénéiser l'évaporation. Nous pouvons donc chauffer et faire fondre la charge de silicium se trouvant dans le creuset. A partir de 1400°C le silicium s'évapore et est projeté vers l'échantillon où il va se déposer. Pour contrôler la quantité de silicium déposé, nous disposons d'un cache situé devant l'évaporateur et d'une balance à quartz qui nous permet de mesurer l'épaisseur du dépôt réalisé.

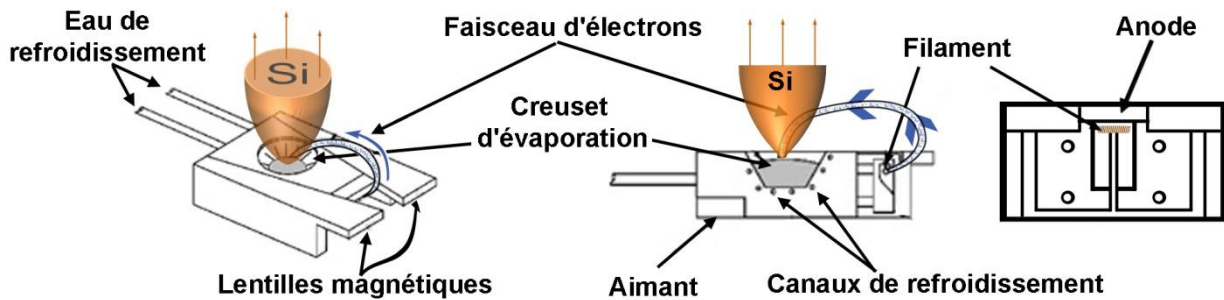


Figure IV.2.1 : Schéma de l'unité principale de l'évaporateur du canon à électrons (modifié à partir de [144]).

La figure IV.2.2 montre une photo de l'évaporateur avant l'installation dans la chambre d'épitaxie. Nous pouvons distinguer en particulier le creuset avec la charge (lingots de silicium) et le cache.

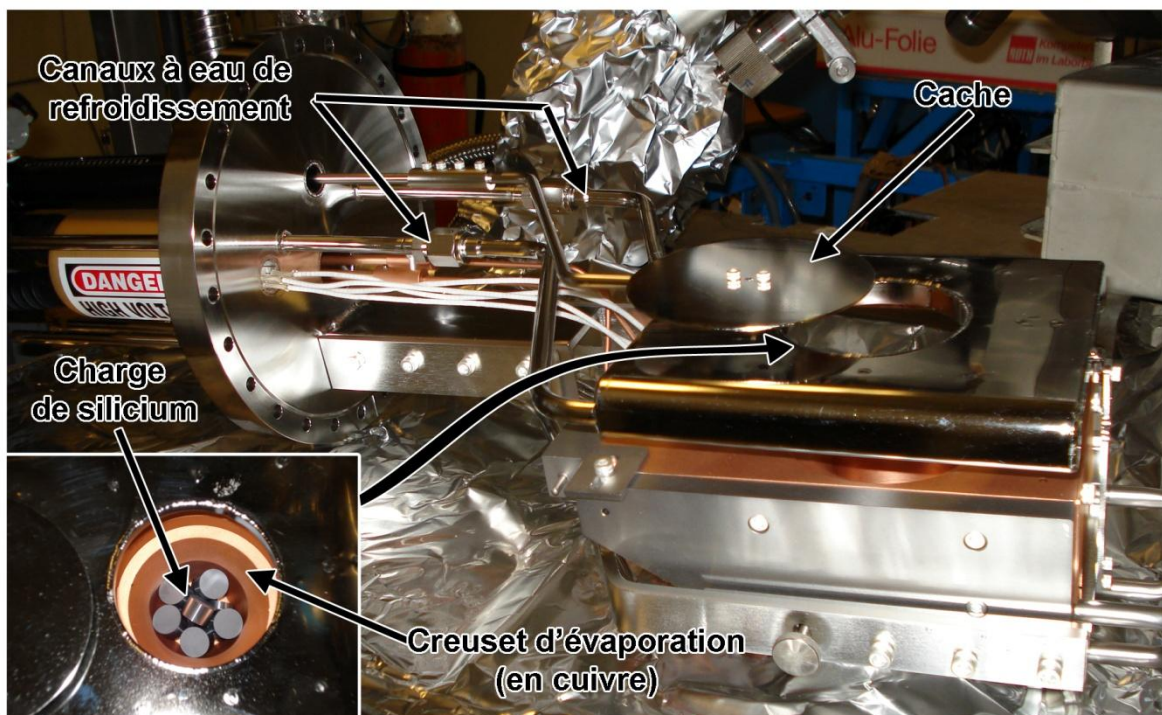


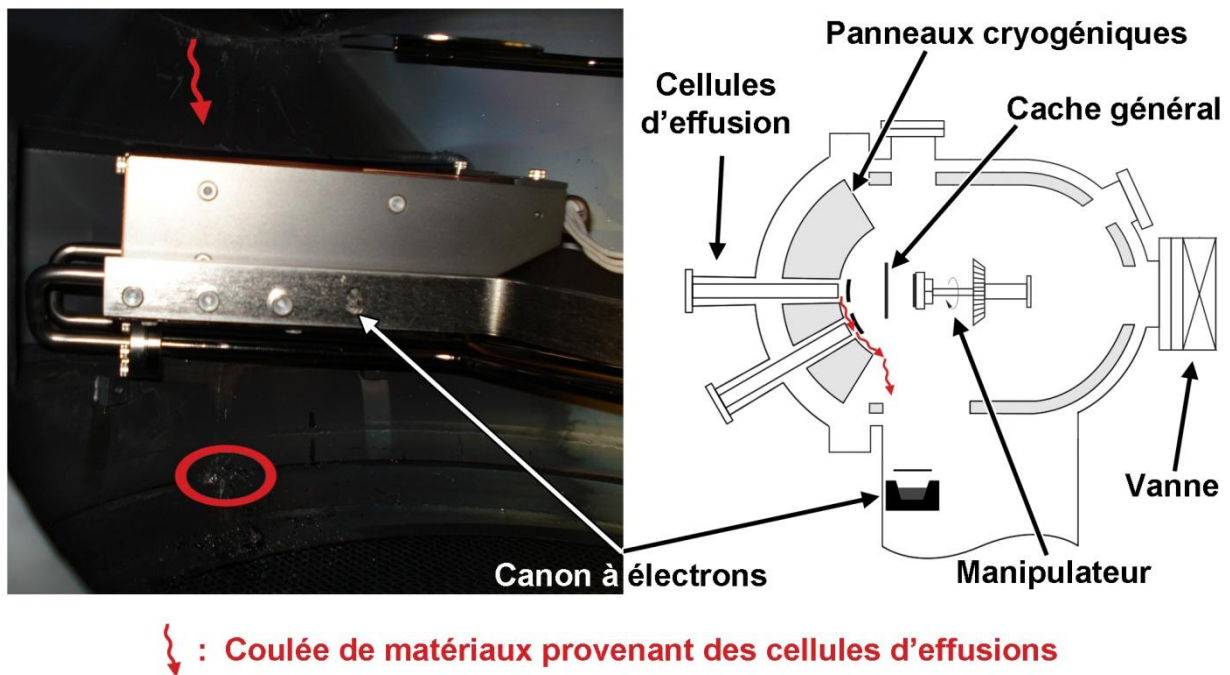
Figure IV.2.2: Photo de l'évaporateur avant son installation dans la chambre d'épitaxie.

IV.2.A.b Installation dans le réacteur III-V

L'installation du canon à électrons dans un réacteur III-V présente plusieurs inconvénients et quelques problèmes techniques doivent être surmontés afin que le système puisse fonctionner normalement.

Le problème principal provient du réchauffement de certaines parties de la chambre les moins refroidies par la circulation d'azote liquide dans les panneaux cryogéniques, sous l'effet du rayonnement qui accompagne l'échauffement de la charge de silicium. Dans le cas de notre réacteur III-V, des espèces d'éléments V (As en particulier) vont donc désorber de ces parties et se déposer sur la surface de l'échantillon et dans la couche de silicium en cours de croissance.

Une solution consiste à faire fonctionner le canon sur la charge de Si pendant un certain temps en ouvrant le cache avant l'introduction de l'échantillon. Le silicium évaporé semble ainsi tapisser les parois de la chambre et recouvrir ces espèces volatiles. Des excellents vides de base (typiquement de l'ordre de quelques 10^{-10} torr) sont ainsi obtenus dans la chambre sans sublimation de titane.



↘ : Coulée de matériaux provenant des cellules d'effusions

Figure IV.2.3: Photo et schéma de la position relative de l'évaporateur dans la chambre d'épitaxie. Dans le cercle rouge nous retrouvons une grande quantité d'éléments III, l'écoulement de cette matière est schématisé par les flèches rouges.

Un autre problème de contamination provient de l'écoulement d'une petite quantité d'éléments III (Ga et In) des creusets des cellules d'effusion qui se situent au-dessus du creuset de Si du canon quand il est ouvert. Quand le canon est en fonctionnement et que la température du cache s'élève, ces éléments peuvent aussi couler dans le creuset. Ce problème nécessite alors une ouverture pour nettoyer le creuset et la charge de Si.

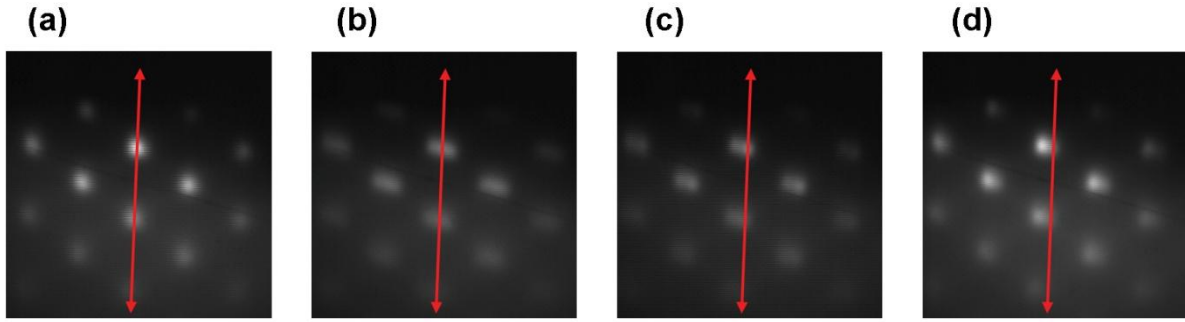


Figure IV.2.4: Diagrammes RHEED observés à des intervalles de 1/10 secondes montrant la perturbation induite par le fonctionnement du canon à électrons.

Un problème, certes moins grave, lié à la présence du canon à électrons à l'intérieur de la chambre d'épitaxie est la génération, par son fonctionnement, de perturbations électromagnétiques importantes. Ces perturbations ont pour effet de faire disjoncter les jauges de pression Bayard-Alpert ce qui rend 'aveugle' par rapport à d'éventuelles montées de pression dans la chambre.

Le faisceau d'électrons du RHEED est aussi déstabilisé par les perturbations générées par les lentilles magnétiques du canon à électrons. Dans la figure IV.2.4 nous pouvons voir l'évolution d'un diagramme RHEED affecté par le fonctionnement du canon. Ce décalage vers la gauche que nous apercevons est en fait un mouvement périodique de va et vient qui a une période identique (en général de l'ordre de quelques dixièmes de seconde) à celle imposée aux bobines des lentilles magnétiques du canon.

IV.2.B Encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du silicium

Après la croissance des îlots d'In(Ga)As sur le substrat de SOI aminci, nous rappelons que pour l'objectif visé, il faut les encapsuler par une couche de Si de l'ordre de 2 nm puis par la couche de SiO₂. La façon idéale d'encapsuler les îlots est de les encapsuler par une couche de Si parfaitement cristalline. Sachant que les îlots d'In(Ga)As peuvent être en partie voire totalement relaxés, le grand désaccord paramétrique entre ces îlots et le Si du cap rend à nouveau la tâche particulièrement difficile. Nous avons donc mené une étude sur l'encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du Si cristallin en fonction de la composition de ces îlots.

IV.2.B.a Encapsulation d'îlots InGaAs par du Si à la température de croissance T_c des îlots : Si cristallin + Si:a

La procédure d'encapsulation que nous avons utilisée est la suivante : après la croissance des îlots, la température du substrat est maintenue constante à la température de croissance T_c (typiquement de 400°C avec un rapport V/III=20) pendant 1' 30" pour pomper l'arsenic dans le réacteur. Le Si est ensuite déposé à une vitesse de croissance de l'ordre de 1 nm/min. L'épaisseur de Si déposé était voisine de 20 nm.

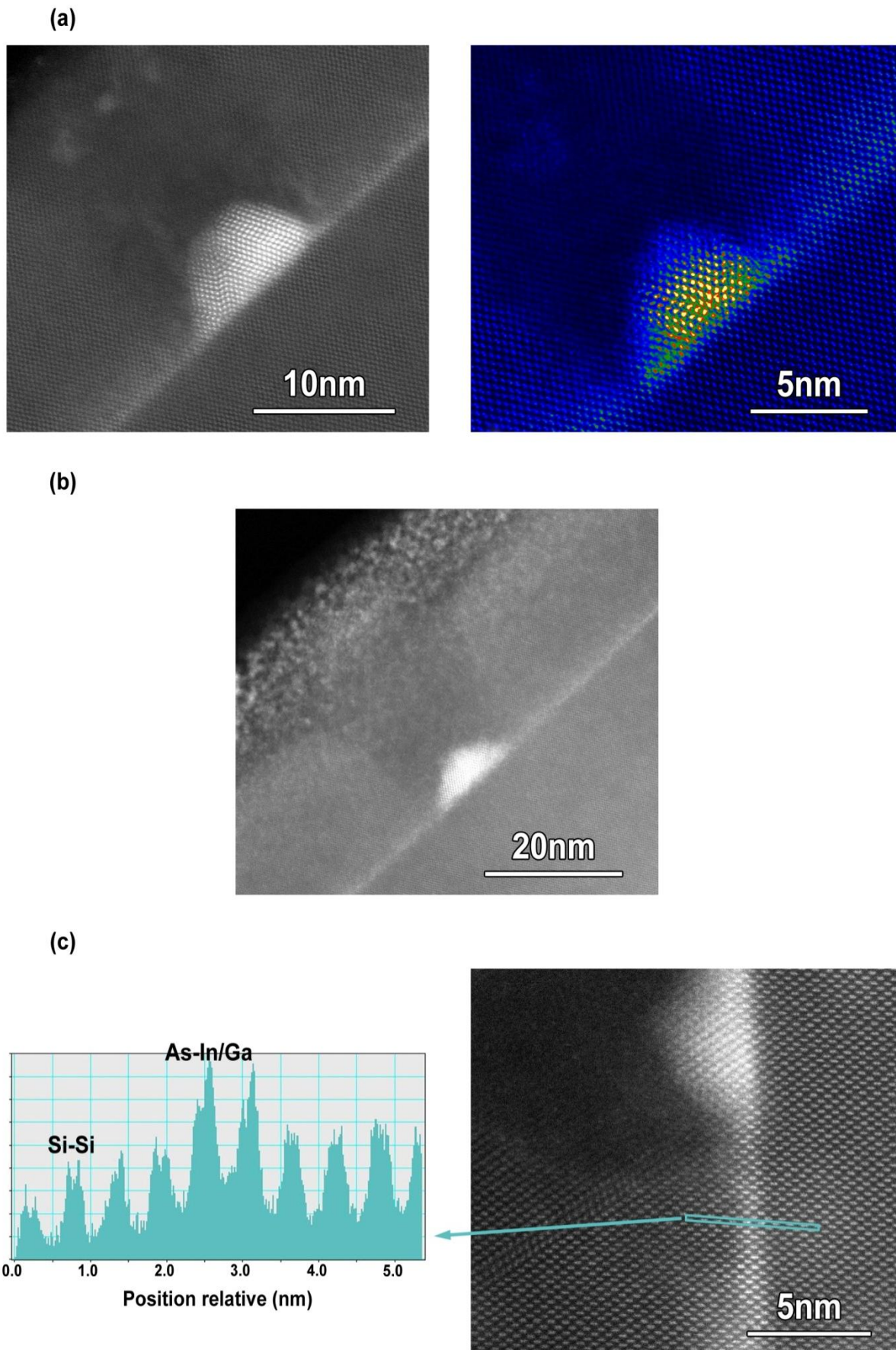


Figure IV.2.5: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, encapsulés par du Si à $T_c=400^\circ\text{C}$, avec $x=10$ (a), $x=20$ (b) et $x=50$ (c).

Les images TEM de la figure IV.2.5 montrent des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, respectivement avec $x=10$ (a), $x=20$ (b) et $x=50$ (c), encapsulés avec du Si dans ces conditions. L'épaisseur d'InAs déposé est de 1MC.

Deux observations peuvent être faites :

1- A la différence de ce qui était observé avec les îlots d'InAs, une couche de mouillage est présente entre les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (voir analyse STEM sur la figure IV.2.5c) et ce même pour une faible teneur en Ga, $x=10$. Cette couche de mouillage semble en grande partie ou complètement contrainte (peu ou pas de dislocations sont observées). Cette couche de mouillage n'est pas très bien définie et on peut certainement supposer l'existence d'interdiffusion entre l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ et le Si.

2- Le Si est cristallin au-dessus de cette couche de mouillage. A cette température de croissance le Si s'épitaxie donc sur la couche de mouillage. Par contre, on observe que le Si est mal cristallisé voir amorphe à l'aplomb des îlots. Ainsi, en contact avec la couche de mouillage d'InGaAs en grande partie ou complètement contrainte, le cap de Si s'épitaxie sur celle-ci alors que sur les îlots relaxés l'épitaxie n'apparaît pas possible.

La figure IV.2.6a montre que le Si cristallin peut contenir une grande quantité de micro-macles qui sont générées au-dessus du silicium amorphe surplombant les îlots.

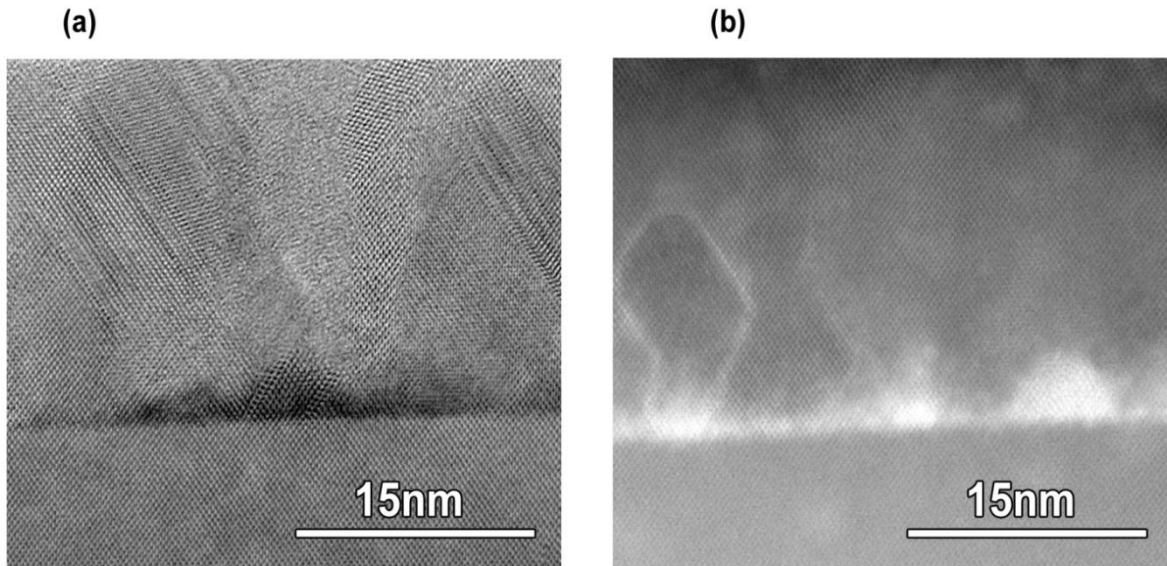


Figure IV.2.6: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si à T_C : (a) avant et (b) après un recuit rapide RTA à 600°C .

Pour tenter de guérir ces défauts (micro-macles) et/ou de recristalliser le Si amorphe, nous avons testé différentes procédures de recuit rapide RTA (pour Rapid Thermal Annealing) sous flux d'azote. Pour ce type de recuit, la température de l'échantillon passe en trente secondes de

l'ambiante à 600°C, température à laquelle il est maintenu pendant 15 s, puis l'échantillon est refroidi à l'ambiante. Nous avons choisi une température de 600°C afin d'éviter de dégrader les îlots pendant le recuit. L'ambiante azote est présente pour empêcher l'oxydation de l'échantillon. Après la procédure de recuit rapide RTA, on observe que le cap Si est totalement recristallisé (image TEM de la figure IV.2.6b). Par contre, les macles ne sont pas éliminées par le recuit. Par ailleurs, on peut observer sur l'image TEM de grandes « trainées » blanches dans le cap de Si qui laisse penser à de la diffusion de certains éléments de l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ dans le cap Si. Le recuit à haute température, même rapide, ne semble donc pas être une procédure qui puisse être utilisée pour améliorer les propriétés structurales de ces structures.

IV.2.B.b Encapsulation d'îlots InAs par du Si à Tc puis avec une rampe de température: Si cristallin et effet « montgolfières »

Un résultat particulier a été obtenu lorsqu'une procédure particulière a été utilisée pour l'encapsulation d'îlots d'InAs (fabriqués à $T_c=350^\circ\text{C}$). Pour cet échantillon, le silicium a d'abord été déposé à la température de croissance (20 nm) puis en utilisant une rampe de température allant de 350°C à 600°C (30 nm). Les images TEM réalisées sur cet échantillon (Fig.IV.2.7) ont alors montré qu'un grand nombre de ces îlots se sont détachés de la surface du substrat de Si pour se retrouver telles des montgolfières d'InAs flottant dans la matrice de Si cristallin.

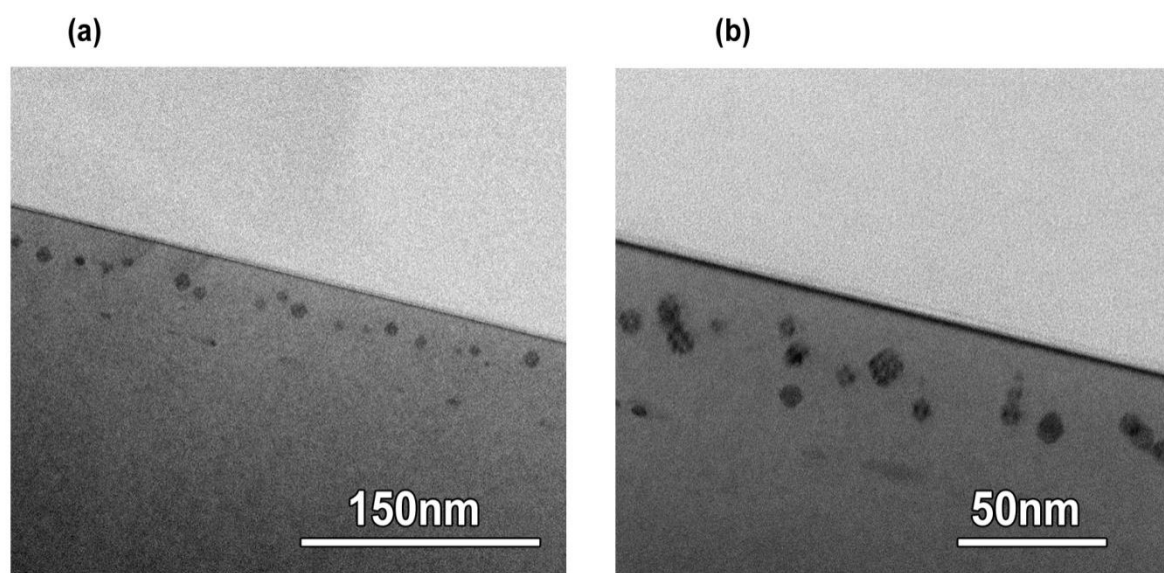


Figure IV.2.7: Images TEM montrant des îlots d'InAs (fabriqués à 350°C) et encapsulés par du Si (épaisseur de 50 nm) d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température allant de 350°C à 600°C (30 nm). Les îlots d'InAs « flottent » dans la matrice de Si cristallin.

La figure IV.2.8 montre des images HRTEM des îlots d'InAs. Ils sont cristallins, en relation d'épitaxie avec le Si. Des macles sont cependant aussi observées dans la plupart d'entre eux.

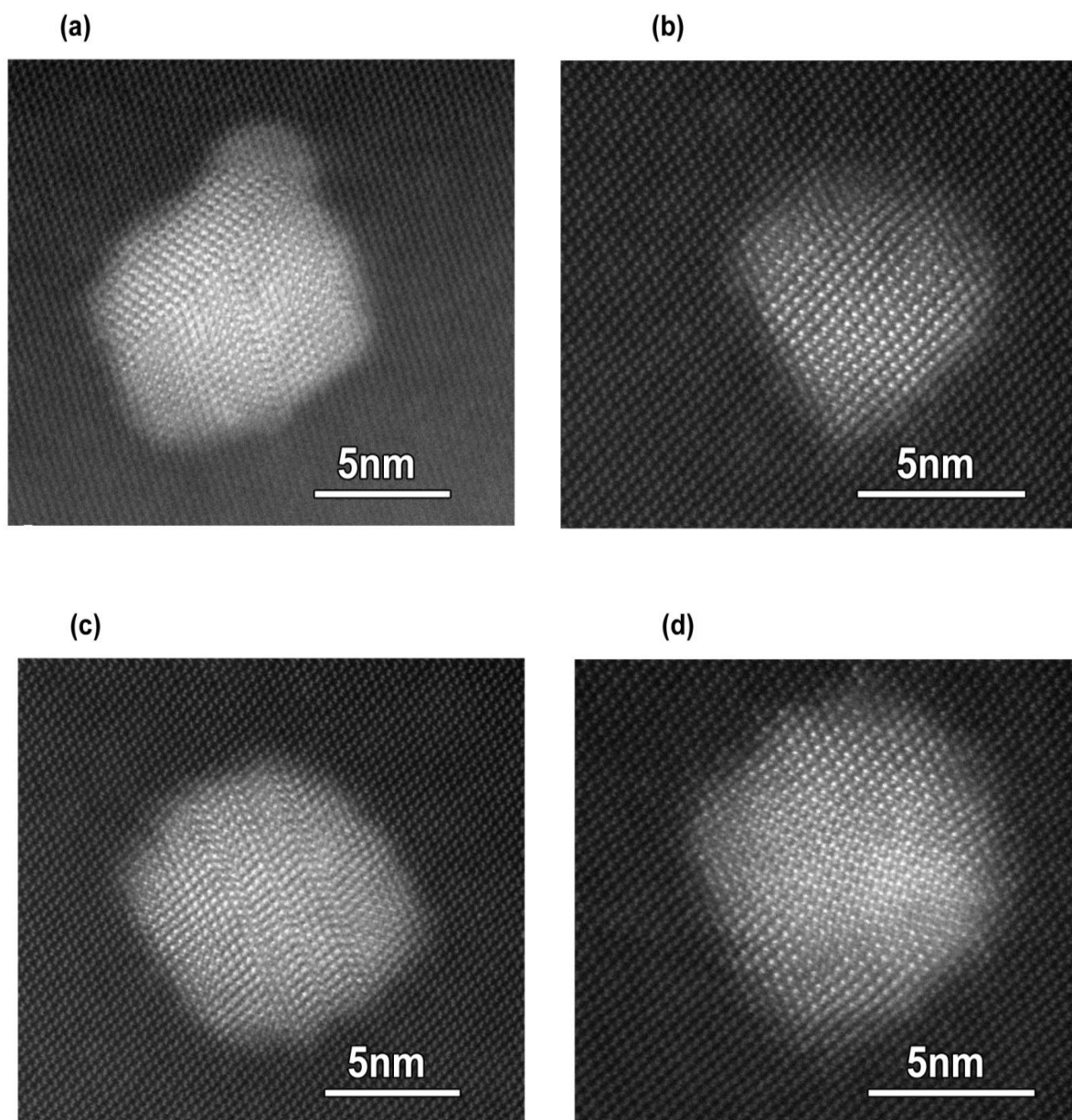


Figure IV.2.8: Images HRTEM de différents îlots d'InAs « flottants ».

La figure IV.2.9 présente une représentation schématique du mécanisme que nous avons imaginé pour rendre compte d'un tel phénomène.

En premier lieu, nous pensons que ce phénomène n'est possible que parce qu'il n'y a pas de couche de mouillage dans le cas des îlots d'InAs. Le Si évaporé du canon à électrons peut alors directement s'épitaxier sur le Si découvert entre les îlots d'InAs. Le mécanisme envisagé est le suivant : par des processus d'échange se mettant en place au pied des îlots entre, d'une part, les atomes d'In et d'As des îlots et, d'autre part, les atomes de Si du substrat, les îlots seraient progressivement « décollés » de la surface initiale du Si pour « flotter » à la surface de la couche

de Si en croissance. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à ce que l'épaisseur de Si entourant l'îlot soit telle que le mécanisme d'échange ne puisse plus se produire. L'îlot est alors figé dans la matrice de Si et se recouvre alors par du Si jusqu'à la fin de la croissance du cap. Les mécanismes élémentaires sont certes difficiles à imaginer mais nous n'avons pas trouvé d'autres hypothèses pour rendre compte de ce résultat.

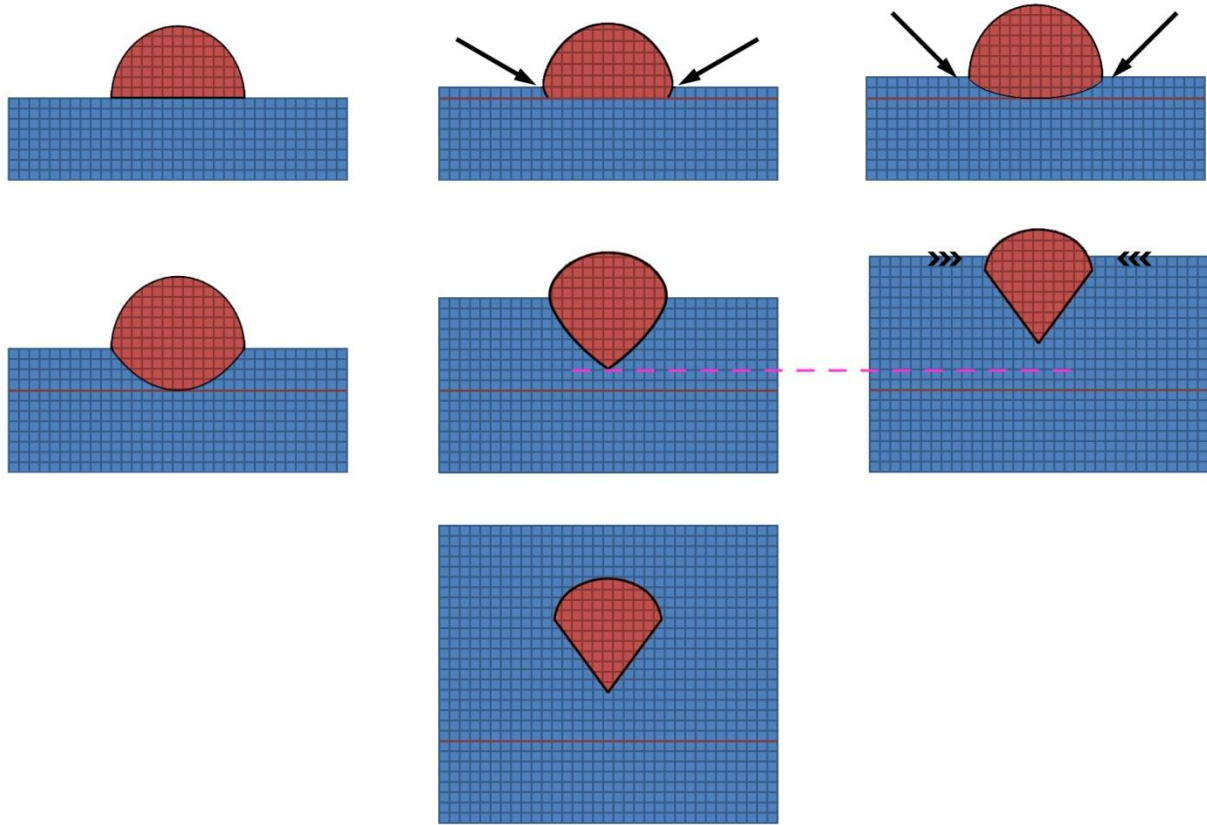


Figure IV.2.9: Représentation schématisée du mécanisme imaginé pour rendre compte du « flottement » des îlots d'InAs dans la couche de Si.

IV.2.B.c Encapsulation d'îlots InGaAs par du Si à $T=250^{\circ}\text{C}$: Si:a

Devant les grandes difficultés rencontrées pour encapsuler les îlots par du silicium cristallin, nous avons décidé de tester l'encapsulation avec du silicium amorphe afin de conserver l'intégrité des îlots en espérant que cela ne soit pas trop néfaste pour leurs propriétés optiques.

La procédure d'encapsulation par du silicium amorphe consiste à descendre la température de l'échantillon immédiatement après la croissance des îlots d'In(Ga)As. La température a ainsi été abaissée à 250°C , température à laquelle le silicium ne cristallise plus. Pendant la descente en température, le flux d'arsenic est maintenu pour garantir l'intégrité structurale des îlots.

La figure IV.2.10 montre des images TEM d'îlots d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ encapsulés avec du silicium amorphe. Nous avons noté qu'avec cette encapsulation une grande proportion des îlots possédait

une forme pointue (Fig.IV.2.10b) semblant indiquer qu'ils conservaient leur forme initiale. Ainsi, de très beaux îlots pyramidaux avec des facettes (111) ont pu être obtenus (Fig.IV.2.11).

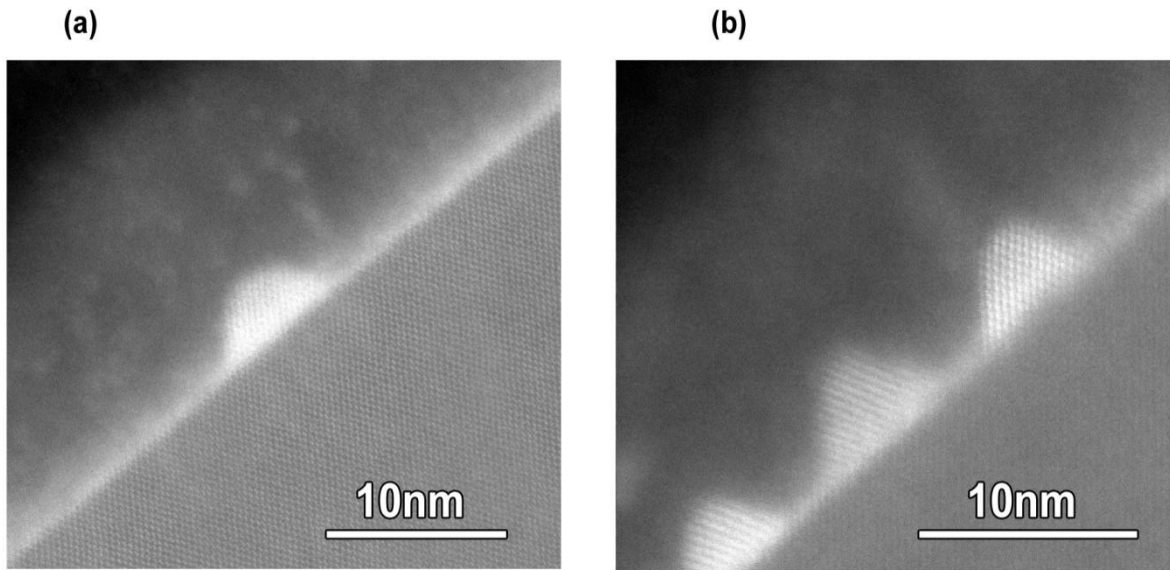


Figure IV.2.10: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ encapsulés par du Si amorphe.

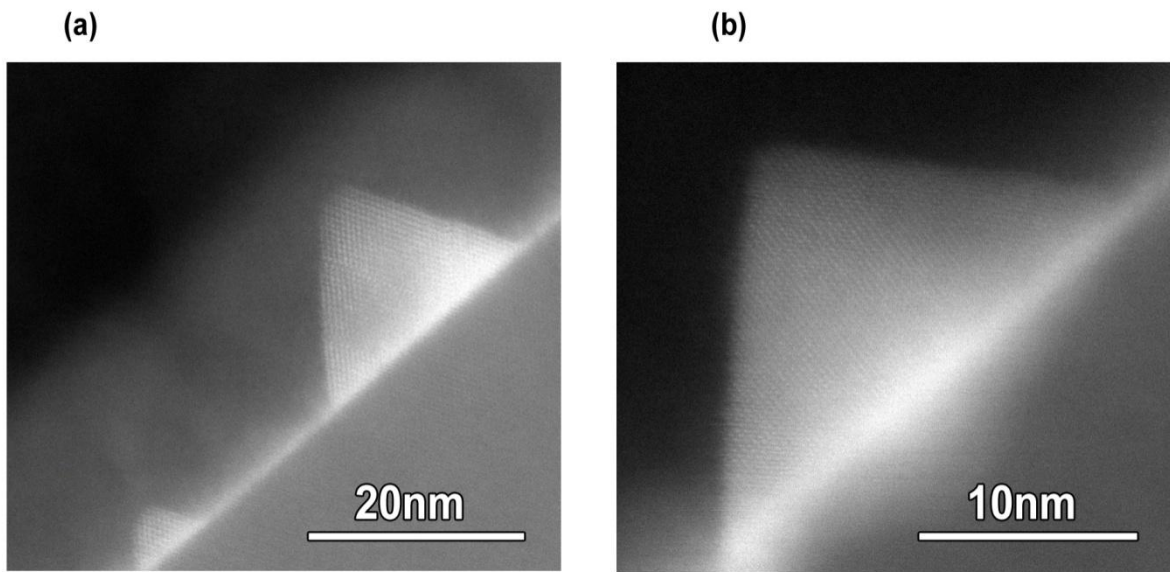


Figure IV.2.11: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ encapsulés par du Si amorphe et révélant leur forme pyramidale.

Les différentes procédures d'encapsulation ont été testées pour évaluer les propriétés optiques des îlots que nous allons présenter maintenant.

IV.3 Caractérisation optique des boîtes d'In(Ga)As

Nous présentons en préambule l'état des lieux au démarrage de la thèse. Nous discutons ensuite le choix des structures caractérisées. Les résultats de la caractérisation optique de nos échantillons par photoluminescence sont ensuite exposés. Nous terminons le chapitre par la présentation des résultats de mesures du photocourant réalisées sur une structure optimisée.

IV.3.A L'état des lieux au démarrage de la thèse

Dans cette partie, nous montrons les résultats de caractérisation optique obtenus dans la littérature sur des BQs d'InAs/Si fabriqués de deux manières différentes : des BQs épitaxiés par EJM, puis des BQs élaborées par implantation ionique. Les résultats préliminaires au projet BIQUINIS obtenus à l'INL sur des BQs d'InAs sur silicium élaborées par EJM sont aussi présentés.

IV.3.A.a Photoluminescence des BQs épitaxiés d'InAs/Si

Comme nous l'avons détaillé dans le second chapitre de ce manuscrit (partie II.5), plusieurs équipes ont étudié la croissance d'îlots d'InAs sur substrat de Si(001). La majorité de ces équipes ont fourni des résultats de caractérisations structurales et morphologiques (TEM, AFM diffraction X, etc...). Nous rappelons parmi celles-ci, les résultats de Cirlin et al et de Zhao et al (avec lesquels nos résultats correspondent particulièrement), et les résultats de Hansen et al et de Sharma et al. Parmi toutes ces équipes, il n'y a que Cirlin et al qui ont publié des résultats portant sur la caractérisation optique des échantillons. Dans ce qui suit, je vais exposer leurs résultats et interprétations suivant l'ordre chronologique avec lequel ils ont été publiés.

En 1998 [123] les premiers spectres de PL sont publiés (Fig.IV.3.1a). L'échantillon fournissant le signal est constitué, d'après les auteurs, d'îlots d'InAs épitaxiés sur Si(001) selon le mode Stranski-Krastanov (SK) avec 7 monocouches d'épaisseur nominale de matière déposée. Les îlots sont encapsulés avec 20 nm de Si, mais la procédure d'encapsulation n'est pas décrite. Le signal dont le pic émerge à 0,969 eV avec une largeur à mi-hauteur de 100 meV a été attribué aux BQs d'InAs. La manifestation de recombinaisons sur d'éventuels défauts dans le substrat, dans le cap ou à l'interface d'InAs/Si, a été écartée par les auteurs après avoir caractérisé un échantillon du même type mais avec seulement 3MC d'InAs conduisant à une couche 2D au lieu des BQs. Cet échantillon de référence n'ayant fourni aucun signal de PL, Cirlin et al ont conclu que le confinement quantique dans le puits de 3MC rend l'interface InAs/Si de type II dans l'espace direct et dans l'espace réciproque, suggérant ainsi d'une manière indirecte que l'interface des BQs (assez grandes en taille) avec le Si est de type I.

Dans une publication de 1999 [124], le même groupe montre la photoluminescence d'un échantillon d'îlots identique à celui de 1998 mais avec une couche d'encapsulation plus épaisse (50 nm). En plus de l'étude en fonction de la température (identique à celle de 1998), une étude en fonction de la puissance d'excitation est exposée. Cette dernière étude montre un décalage de la bande d'émission, en fonction de la puissance d'excitation, vers les hautes énergies. Les auteurs n'ont pas été clairs sur l'interprétation de ce décalage, mais ils penchaient vers une cause liée à l'accumulation de charges électriques dans les BQs.

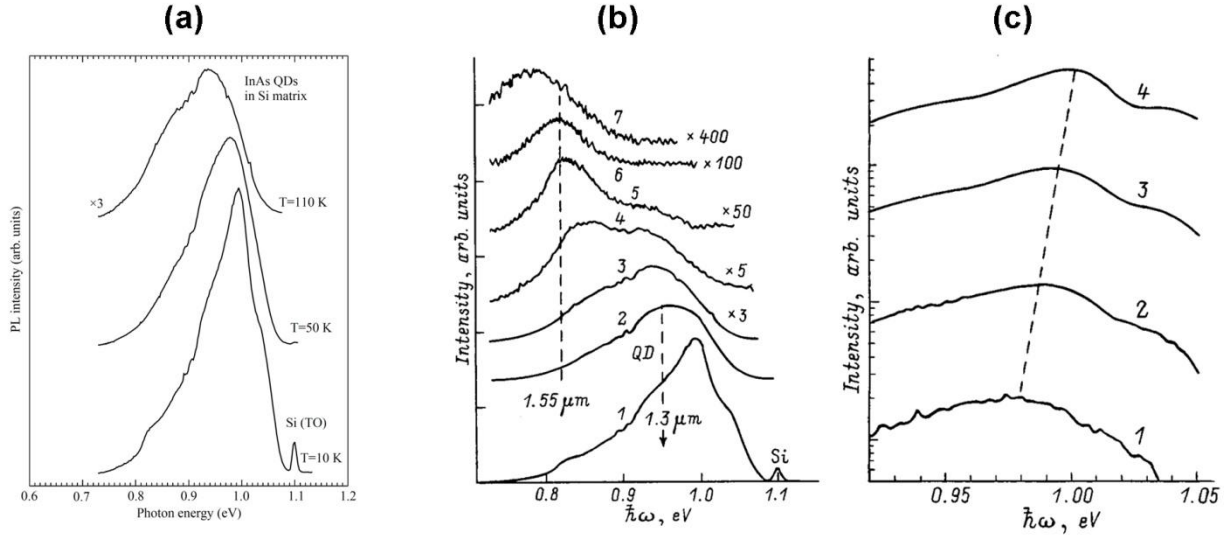


Figure IV.3.1: Etude de la photoluminescence en fonction de la température, reportée de [123] (a), et en fonction de la température (b) et de la puissance d'excitation (c), reportée de [124].

Un des articles publiés en 2000 [132] présente une étude approfondie de la photoluminescence de l'échantillon SK de 7MC. Des indices sur la procédure d'encapsulation sont pour la première fois dévoilés : un recuit de la couche cap de silicium de 20 nm est effectué à 870°C. Comme nous l'avons nous-mêmes constaté, les auteurs se sont rendu compte que la majorité de l'InAs est « évaporé » à cette température de recuit.

Dans la figure IV.3.2 nous montrons les spectres de PL en fonction de la puissance d'excitation et de PL résolue en temps extraits du même article. Le signal présenté (Fig.IV.3.2a '7ML InAs') est formé d'une bande assez large (s'étendant sur plus de 100 meV) centrée à 1 eV et de deux autres pics : la réplique phonon TO (Transverse Optique) du silicium à 1,1eV et un autre pic à 0,82 eV. Nous pouvons voir que le substrat de Si vierge sur lequel a été épitaxié l'échantillon (Fig.IV.3.2a 'substrate 7ML InAs') présente un signal faible à 0,82 eV probablement lié à des défauts du substrat de Si.

En ce qui concerne la bande à 1 eV, les variations du maximum d'énergie et de l'intensité intégrée en fonction de la puissance d'excitation, sont typiques d'un système de matériaux présentant une interface de type II.

L'étude du déclin de photoluminescence de la bande à 1 eV montre une constante de temps relative de 440 ± 40 ns. Cette valeur, très grande par rapport à celle obtenue dans le silicium, qui est lui-même à gap indirect, a conduit les auteurs à revoir leur interprétation quant à l'origine de la PL.

Cette fois le signal de PL est associé à des recombinaisons à travers une interface de type II entre les BQs d'InAs et le Si.

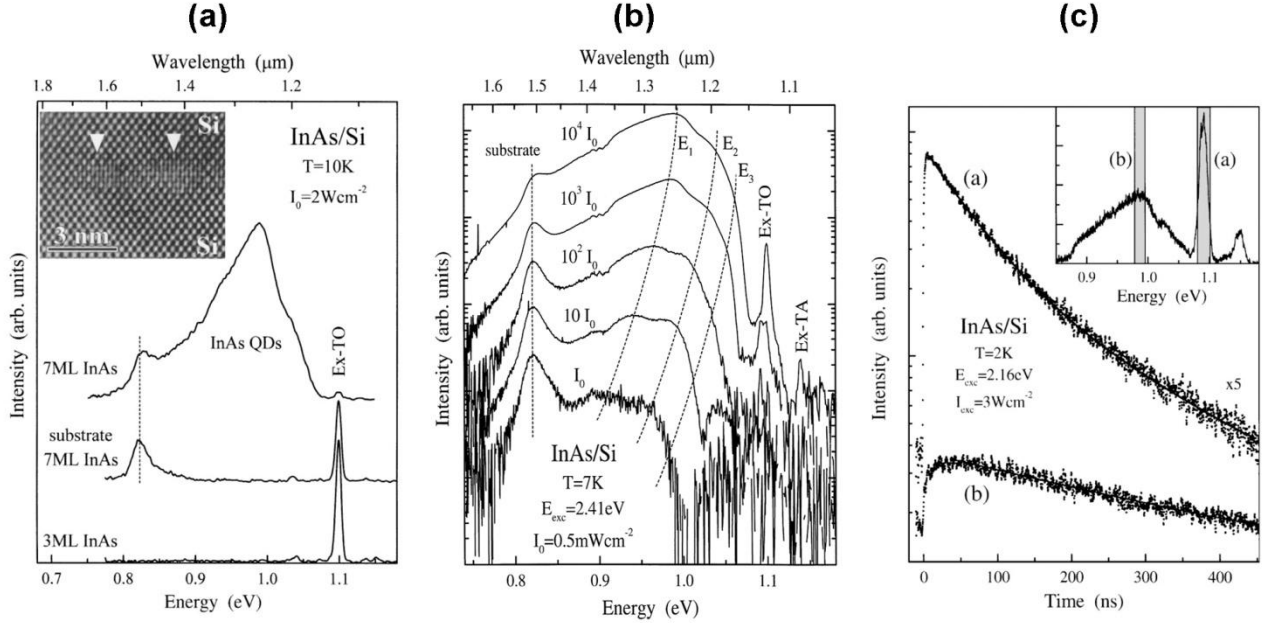


Figure IV.3.2: Comparaison de la PL d'un échantillon de BQs avec celle de deux échantillons référence (a), étude en fonction de la puissance d'excitation de la bande à 1 eV (b) et comparaison entre le déclin de PL de la bande à 1 eV et celui du Si [132].

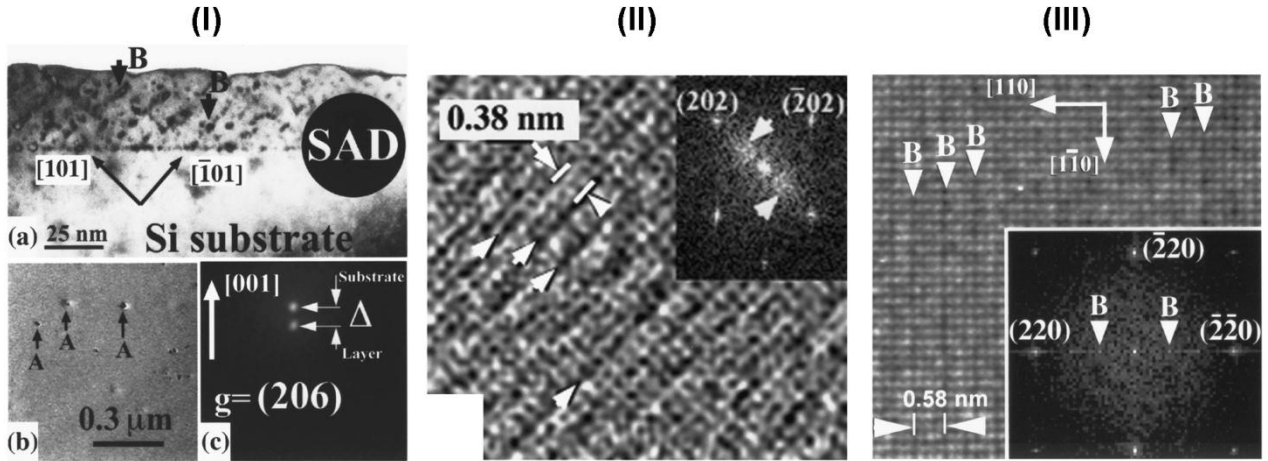


Figure IV.3.3: (I): Etude TEM en coupe transverse (a), en vue plane de l'échantillon typique décrit dans la référence de 1998 (b), et diffraction de la région notée SAD (Selected Area Diffraction) (c) [133]. (II) : Etude HRTEM en coupe transverse d'une zone 'B' de (I). Un ordre 2x1 entre InAs et Si est montré. (III) : Etude HRTEM en vue plane d'une zone 'B' de (I). Un ordre 3x1 entre InAs et Si est montré.

Un autre article de 2000 [133], montre une étude détaillée en TEM d'un échantillon typique qui fournit la photoluminescence montrée depuis 1998 par le groupe. Les auteurs ont constaté que la taille des agglomérats d'InAs pur ne dépasse pas 3 nm. De si petites structures ne peuvent être à

l'origine du signal de PL tout comme la couche bidimensionnelle de 3 nm étudiée plus tôt. Par ailleurs, les images TEM montrent (Fig.IV.3.3) que la couche d'encapsulation s'est transformée à haute température en une solution solide d'InAs-Si. Des régions de la couche cap à forte concentration en InAs montrent des structures ordonnées (2X1 dans la Fig.IV.3.3II et 3X1 dans la Fig.IV.3.3III) de taille supérieure à 6 nm. Ces régions ont le potentiel pour localiser les porteurs de charge et fournir les recombinaisons de type II pouvant expliquer la PL observée.

C'est ainsi que le groupe a interrompu ses recherches sur le sujet, l'équipe de Y.H. Xie (Zhao et al.) à UCLA continuant à publier sur le sujet jusqu'en 2005 sans pour autant avoir présenté des résultats de photoluminescence.

IV.3.A.b Photoluminescence des nanocristaux d'InAs/Si élaborés par implantation ionique

En 2001, Tchebotareva et al publient un article [145] sur la formation de nanocristaux d'InAs par implantation séquentielle d'un substrat de silicium. Deux approches ont été testées : soit l'In est implanté en premier, soit l'As. Après implantation, les échantillons sont recuits à 800°C pendant une première heure puis à 900°C pendant une seconde heure. Le recuit sert à guérir les défauts engendrés par l'implantation et aide la diffusion de l'In et de l'As, ce qui permet de former l'InAs. Des résultats de photoluminescence issus des échantillons implantés à l'As en premier sont reportés pour différentes températures (Fig.IV.3.4a). Même si les auteurs attribuent le signal à des nanocristaux d'InAs, ils restent prudents quant à cette interprétation. Il faut noter que la séquence d'implantation inverse (In en premier) ne mène pas à un signal de PL. Les auteurs expliquent cela par la présence d'une densité de défauts plus importante dans ces derniers échantillons.

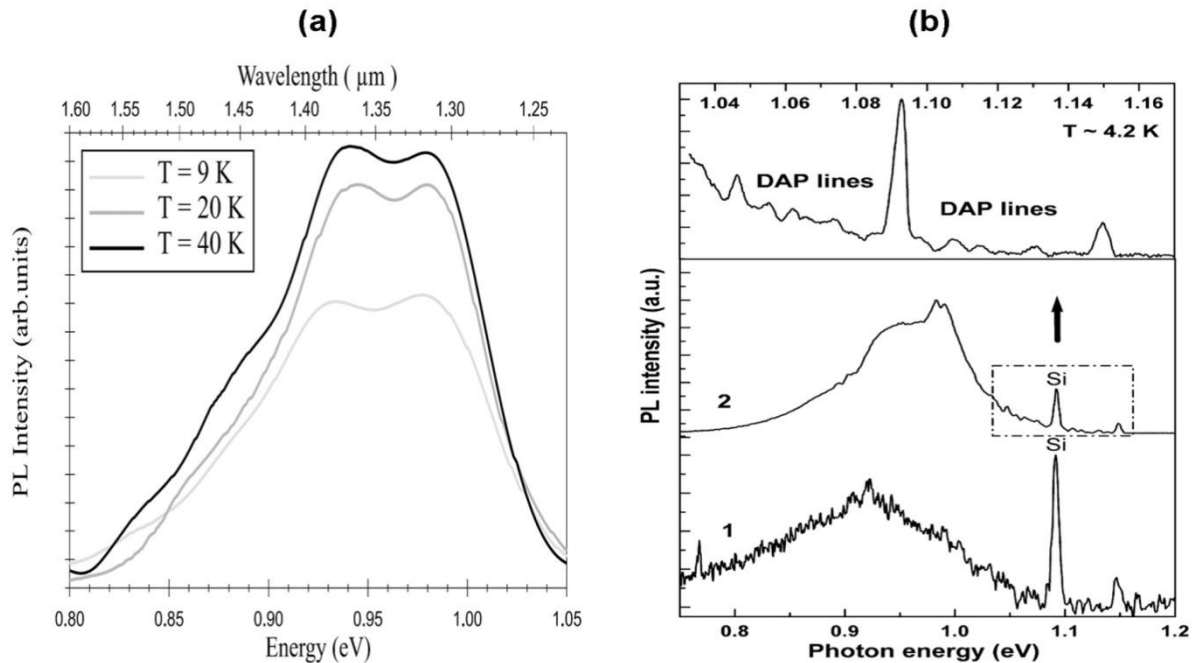


Figure IV.3.4: (a) : Etude en fonction de la température du signal de PL obtenu sur des nanocristaux d'InAs/Si élaborés par implantation ionique [145]. (b) : Comparaison entre la PL d'un échantillon recuit à haute température (2) et celle d'un échantillon non recuit (1) [146].

Kamarov et al publient en 2008 un article [146] dans lequel des substrats de Si sont implantés avec de l'As et de l'In (dans cet ordre) à une température de 500°C puis recuits pendant 45 minutes à 900°C.

Dans la figure IV.3.4b sont reportés les résultats de la caractérisation PL de ces échantillons : le spectre d'un échantillon avant recuit montre une bande centrée à 0,92 eV attribuée par les auteurs à des recombinaisons radiatives sur des défauts engendrés par l'implantation ionique. Après recuit, une nouvelle composante se rajoute au signal précédent, notamment à 0,988 eV. Les auteurs attribuent l'origine de ce dernier pic à la présence de cristaux d'InAs. Ils soutiennent leur propos par un calcul de l'énergie d'émission des excitons dans des BQs d'InAs de taille comprise entre 4 et 5 nm qui coïncide avec l'énergie du pic observé. Il faut noter que le modèle théorique qu'ils ont utilisé est un modèle simplifié du premier ordre : les trois paramètres choisis pour calculer l'énergie d'émission du système confiné sont : l'énergie du gap de l'InAs massif relaxé (sans contrainte), l'énergie de confinement dans une barrière de potentiel infinie, et l'énergie de Rydberg (forces de Coulomb) de l'exciton. Nous avons déjà vu dans le premier chapitre que les contraintes ont une influence majeure sur le comportement électronique de l'InAs et que l'alignement de bandes entre l'InAs et le Si est tel que le silicium n'est pas toujours une barrière de potentiel pour les électrons (encore moins une barrière de potentiel infinie).

Dans un article de 2010 [147], Prucnal et al étudient différentes stratégies de recuit pour des échantillons de Si implantés à l'As puis à l'In à 500°C. Ils publient que la meilleure stratégie est celle utilisant un recuit éclair FLA (Flash Lamp Annealing) de 1000 à 1200°C d'une durée de 20 ms. Les auteurs trouvent une corrélation entre d'une part, l'apparition du signal Raman correspondant à l'InAs cristallin et, d'autre part, l'apparition d'un signal de photoluminescence à 1,3 μm (Fig.IV.3.5). Ils en déduisent que la luminescence est potentiellement liée à la présence d'îlots d'InAs. Enfin ils établissent que la température idéale de recuit est de 1150°C. Au-dessus de cette température la diffusion devient très grande et les îlots perdent leur qualité.

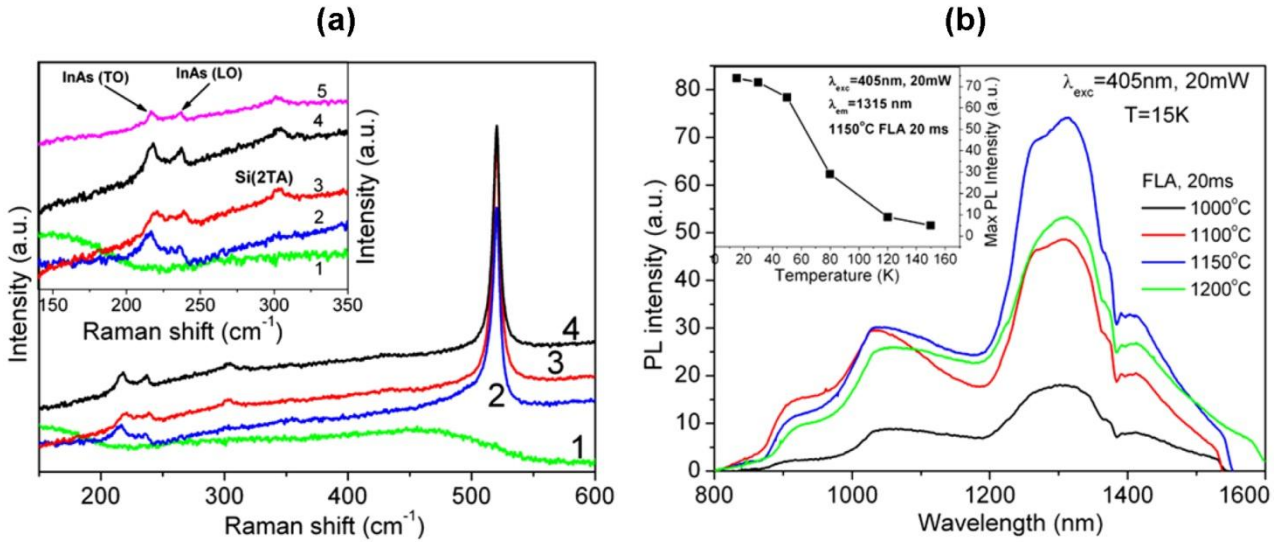


Figure IV.3.5: Spectre Raman et spectre de PL d'échantillons d'InAs/Si recuits à différentes températures par FLA (Flash Lamp Annealing) [147].

Malheureusement, comme nous le verrons dans la suite, ces bandes de PL correspondent aussi aux bandes associées aux dislocations répertoriées dans la littérature pour le silicium. Il est donc en fait impossible de conclure au vu de ces seuls résultats sur l'origine précise de la PL.

IV.3.A.c Etudes préliminaires menées à l'INL

Au cours des années 1999 et 2000 des premiers essais de croissance et d'encapsulation d'îlots d'InAs sur substrat de Si(001) ont été réalisés à l'INL.

Un des échantillons a fourni un signal de luminescence dont le comportement optique était prometteur. La croissance de cet échantillon s'est déroulée dans les conditions suivantes : une température de croissance de 400°C, un rapport V/III de 10 et une quantité de matière nominale déposée de 3MC.

L'encapsulation des îlots d'InAs par du silicium a été réalisée dans un réacteur PCVD relié sous vide à la chambre d'épitaxie. Le dépôt de silicium a été réalisé dans un plasma de silane (SiH₄) dilué dans de l'hydrogène, ce qui a conduit au fait que le silicium de la couche d'encapsulation contienne toujours une certaine quantité d'hydrogène. La température de l'échantillon pendant l'encapsulation était maintenue à 300°C, ce qui implique que la couche de silicium est cristalline sur de petites zones entre les îlots. Les images TEM montrent de grosses BQs d'InAs de diamètre supérieur à 10 nm. Ces BQs sont toutes défectueuses et contiennent soit des dislocations soit des macles (Fig.IV.3.6).

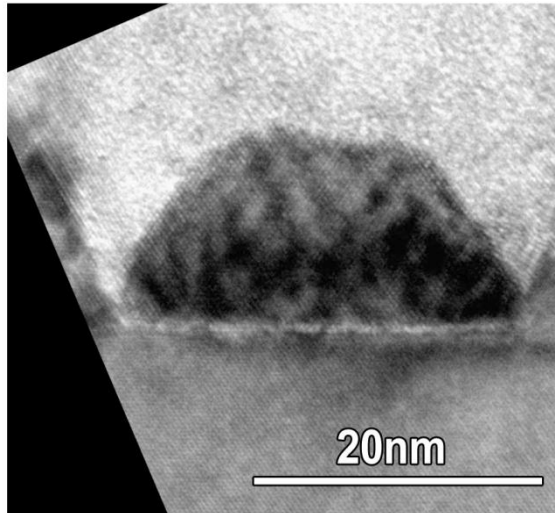


Figure IV.3.6: Image TEM d'un îlot d'InAs encapsulé avec du silicium amorphe dans un réacteur PCVD (conditions de croissance de l'InAs : $e = 3MC$, $T_c = 400^\circ C$, $V/III = 20$).

La figure IV.3.7 montre les spectres de PL de l'échantillon pour différentes puissances d'excitation. En dessous de la réplique phonon du gap du silicium à 1,03 eV, on observe une bande large dont le maximum, voisin de 0,95 eV, se décale vers les hautes énergies (blue shift) lorsque la puissance d'excitation augmente. Un tel blue-shift sous l'effet de l'augmentation de la puissance d'excitation est la signature de recombinaisons de type II. Ce comportement était attendu du fait de la probable nature de type II de l'interface InAs/Si, et était très comparable aux résultats décrits par Heitz dans le groupe de Ledenstov (Cyrlin et al.).

Ce sont ces résultats qui ont encouragé à poursuivre les études sur ce sujet, et en particulier à étudier plus systématiquement la nature de l'interface d'InAs/Si sur laquelle les publications étaient à l'époque contradictoires.

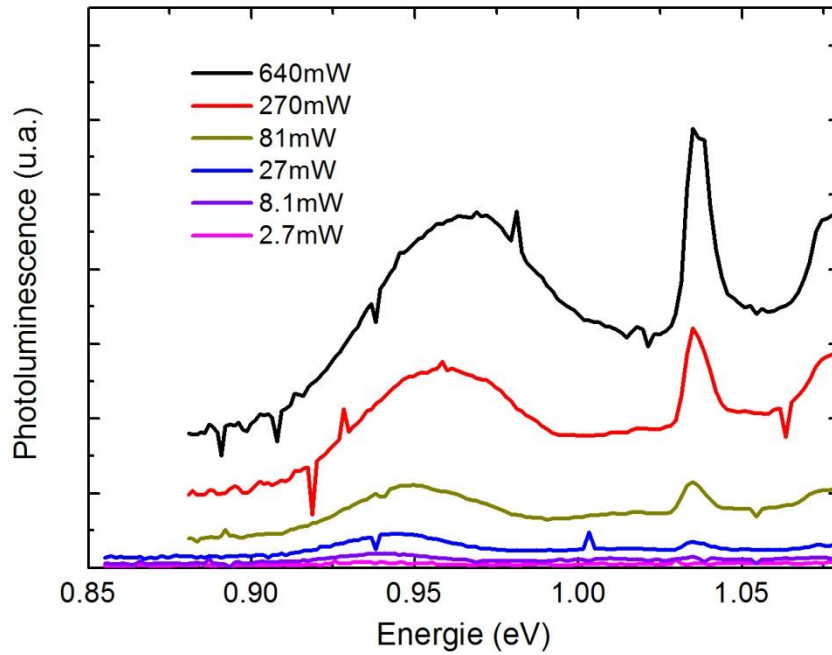


Figure IV.3.7 : Etude de la PL en fonction de la puissance d'excitation d'un échantillon d'InAs/Si élaboré à l'INL avant ce travail.

IV.3.B Etude de la photoluminescence des structures à BQs d'In(Ga)As/Si

IV.3.B.a Photoluminescence du substrat et de la couche silicium d'encapsulation

La majorité des échantillons étudiés en spectroscopie de PL dans ce travail sont composés d'îlots d'In(Ga)As épitaxiés sur un substrat de Si(001) et encapsulés avec du silicium évaporé au canon à électrons. Nous avons en effet décidé de mener d'abord une étude de spectroscopie optique des échantillons de BQs élaborés sur les substrats de silicium : dans ce cas nous attendions la signature d'une interface de type II entre In(Ga)As et Si. L'objectif était ensuite de passer à l'étude de la structure optimisée élaborée sur les substrats de SOI aminci. Par ailleurs, les spectres de PL mesurés dans une structure réalisée sur un substrat de Si massif restent relativement difficiles à interpréter, car il faut éliminer la contribution éventuelle de signaux parasites provenant du substrat de Si et/ou de la couche de Si d'encapsulation (bandes de défauts). C'est pourquoi nous avons mesuré les spectres de référence des différentes composantes de la structure (sans les BQs) avant de l'étudier elle-même. Nous avons donc caractérisé le substrat de silicium massif et un substrat sur lequel nous avons déposé une couche de silicium amorphe selon la procédure utilisée pour l'encapsulation. Or, la couche d'encapsulation de silicium est différente selon qu'elle est déposée sur du silicium ou sur un plan de BQs. L'attribution formelle de l'origine des pics de PL reste donc toujours sujette à caution.

Dans la figure IV.3.8 nous avons reporté les spectres de PL enregistrés à basse température (17K) sur deux substrats de silicium vierges, pris au hasard dans le stock utilisé pour les études de croissance. Le silicium, semi-conducteur à gap indirect, émet un faible signal de photoluminescence assisté par l'émission de phonons [148]. On distingue sur le spectre les différentes répliques phonons observées classiquement dans le silicium : le pic principal à 1,1eV lié aux répliques phonons transverse optique (TO), une réplique TO à 1,03eV, et la réplique liée aux phonons transverse acoustique (TA) à 1,14eV.

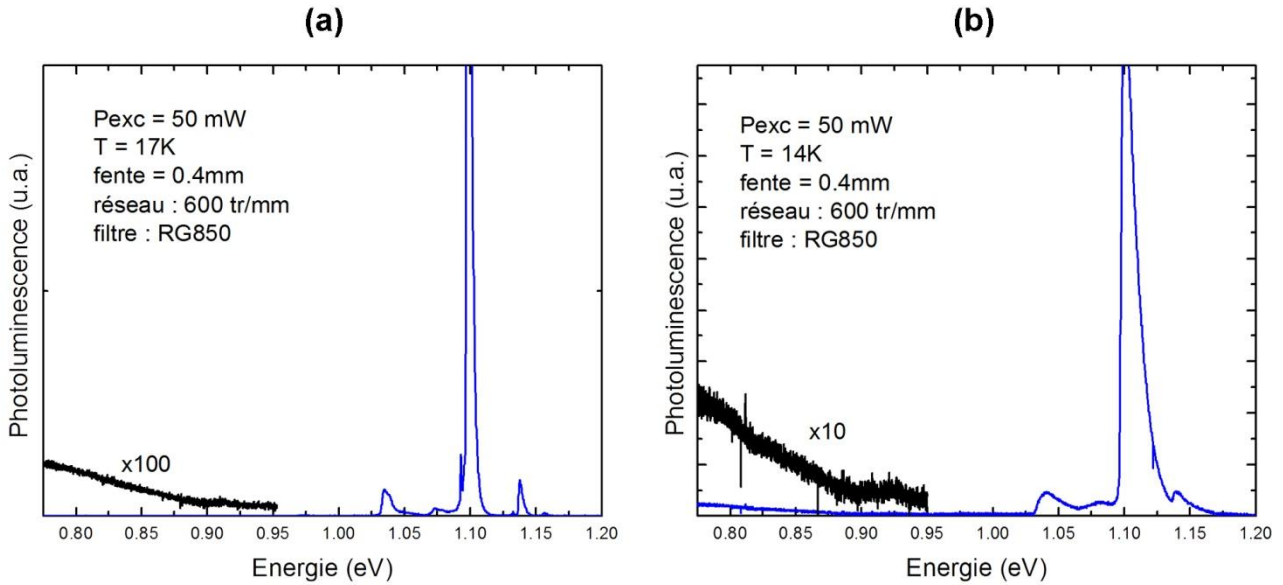


Figure IV.3.8: Spectres de photoluminescence de deux substrats différents de silicium pris au hasard dans le même stock utilisé pour nos études de croissance.

En plus des pics principaux liés au gap du silicium, un très faible signal (x10 ou x100 sur la Fig.IV.3.8) est détecté à des énergies inférieures à 0,9eV. Ce signal augmente vers les plus basses énergies, et varie d'un échantillon à un autre (20 fois plus fort entre (a) et (b) en Fig.IV.3.8). Des défauts dans le substrat sont probablement la cause de cette bande de PL. Malheureusement, la gamme d'énergie d'un signal de PL qui proviendrait des BQs est attendue dans cette même zone spectrale.

Sur les spectres de certains échantillons constitués d'un plan d'îlots d'In(Ga)As épitaxié dans les conditions standard ($T_c \approx 400^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$) et encapsulé par 60nm de Si, nous retrouvons parfois, et selon la zone de mesure, un signal caractéristique que nous pensons provenir du silicium. Les images TEM de ces échantillons, montrent que le Si est mal cristallisé à l'aplomb des îlots, (voir partie IV.2.B.a de ce chapitre, par exemple Fig.IV.2.6).

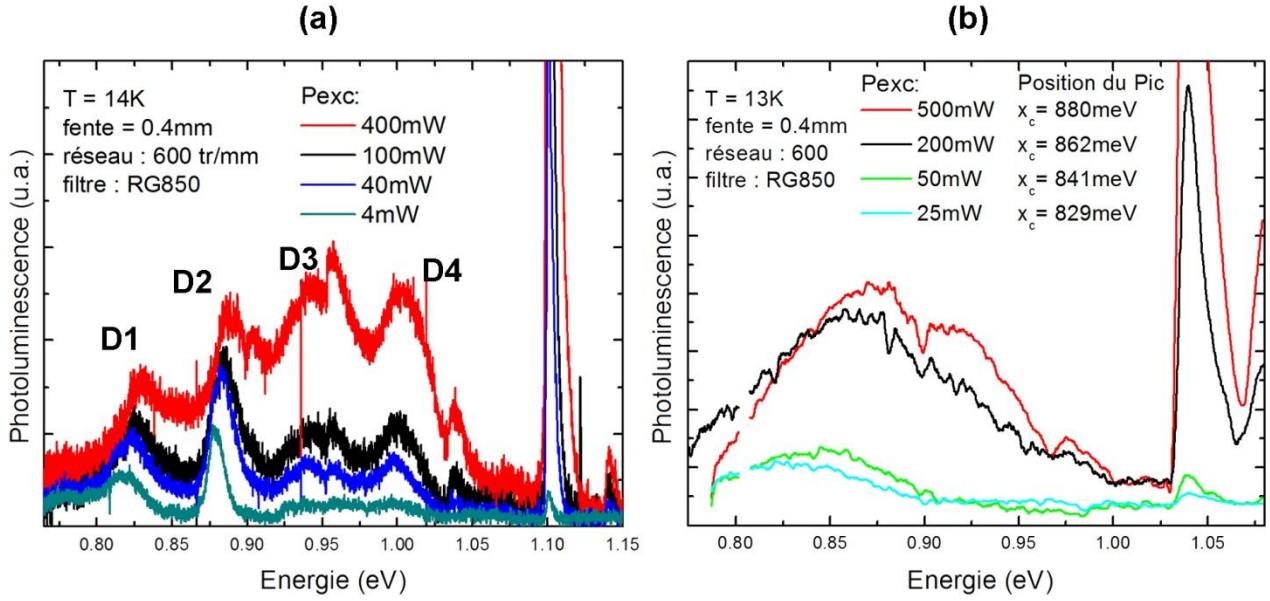


Figure IV.3.9: Spectres de photoluminescence engendrés par des défauts dans le silicium mesurés sur : (a) un échantillon d'îlots encapsulés, et (b) un substrat de SOI aminci.

Sur la figure IV.3.9, nous avons reporté des spectres de PL typiques que nous avons obtenus au cours de ce travail, montrant une bande de PL dans la gamme spectrale attendue. Ces spectres ont été enregistrés à différentes puissances d'excitation, d'une part sur un échantillon comportant un plan d'îlots encapsulés (a) et d'autre part sur un substrat de SOI aminci (b).

Concernant la Fig.IV.3.9a, le signal de PL observé est constitué, en plus de la contribution du substrat, de quatre pics (D1-D4) répartis sur la plage d'énergie allant de 0,8eV à 1,02eV. Le décalage vers les hautes énergies de ces bandes quand la puissance d'excitation augmente serait compatible avec l'hypothèse d'une interface de type II. En effet dans le cas d'un alignement de type II la séparation spatiale d'une paire électron-trou (électron dans le silicium et trou dans l'InGaAs) crée un champ électrique local qui déforme les bandes à l'interface [149]. Un puits de potentiel triangulaire surgit à chaque interface. A cause de la taille spatiale très petite de ces puits, des effets de confinement quantique intense apparaissent. Il faut souligner que, plus la puissance d'excitation du LASER est élevée, plus ce phénomène devient intense. Ce qui implique un déplacement du signal de luminescence vers les plus hautes énergies avec l'augmentation de l'intensité de la lumière d'excitation.

Nous pensons toutefois que cette photoluminescence n'est pas liée à la présence de BQs : ce signal est plutôt lié à des recombinaisons radiatives qui ont lieu sur les bandes de dislocations du silicium [150-152]. Nous pouvons remarquer que le décalage en fonction de la puissance d'excitation des pics D1 et D2 est plus marqué que le décalage des pics D3 et D4. Ceci reflète les origines différentes des émissions de ces deux groupes de bandes de PL (D1-D2 et D3-D4) [153, 154]. Alors que l'origine des pics D3-D4 dans le silicium est bien connue (recombinaisons radiatives sur des segments de dislocations à 60° pour D4 et sa réplique phonon pour D3 [155, 156]) l'origine

exacte des pics D1-D2 reste mal connue, mais toujours caractéristique de défauts dans le silicium. Bien que le décalage en fonction de la puissance d'excitation soit souvent reporté pour ces bandes du Si, les interprétations sont rares et impliquent des processus plus ou moins compliqués comme la saturation de niveaux d'énergies profonds [157].

Concernant les spectres de la Fig.IV.3.9b provenant de substrats défectueux de SOI aminci, nous observons aussi une bande de PL dans la même plage de longueurs d'ondes, moins résolue spectralement. Comme la bande de PL a un comportement comparable à celui des dislocations D1-D4 du Si en fonction de la puissance d'excitation, nous pensons que ce signal pourrait aussi être attribué à des dislocations dans le Si.

Dans la figure IV.3.10 nous montrons le spectre d'un substrat de Si(100) sur lequel nous avons déposé 60nm de silicium amorphe.

La partie du spectre acquise à l'aide du détecteur CCD 'Si' (entre 1,3 et 2,2 eV) montre une bande à 1,6eV caractéristique du silicium amorphe [158]. Encore une fois aux énergies plus basses que 1eV, le signal du silicium n'est pas nul.

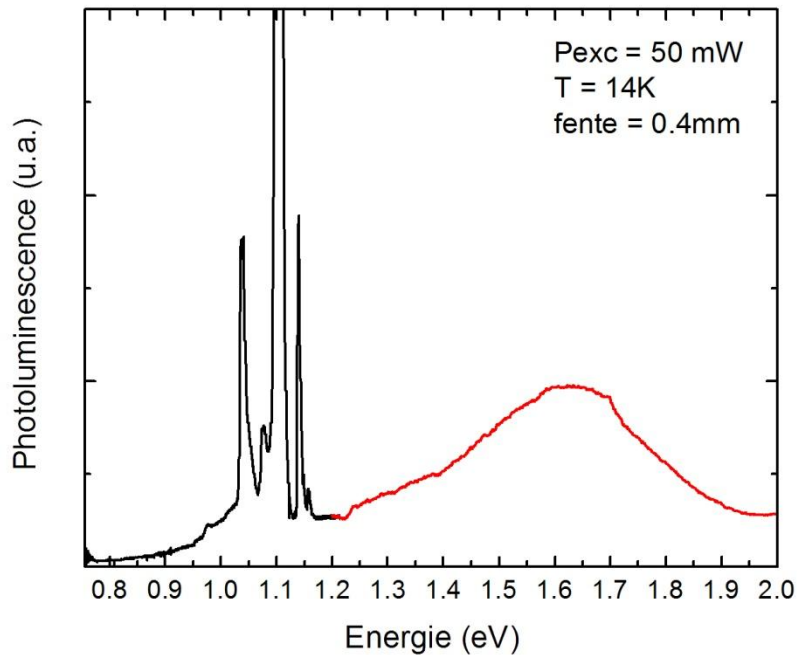


Figure IV.3.10: Spectres de photoluminescence d'un substrat de silicium avec une couche déposée de silicium amorphe (60nm).

Nous avons ainsi repéré les signaux de PL provenant des différentes parties des structures sans BQs. Ces références nous seront utiles pour interpréter correctement les spectres de PL de la structure complète.

IV.3.B.b Photoluminescence des structures à BQs d'In(Ga)As/Si

Plusieurs structures encapsulées différemment (selon toutes les méthodes décrites dans la partie IV.2.B) ont été caractérisées en PL.

Parmi ces structures, seules quelques une dont la couche d'encapsulation a été élaborée à la température de croissance et qui ont subi un recuit particulier, in-situ à 600°C ont fourni un signal qui pourrait être attribué aux BQs.

Dans le cas d'une couche d'encapsulation déposée à Tc, l'absence de luminescence s'explique par l'observation de silicium amorphe à l'aplomb des îlots (voir § IV.2.B.a). L'interface Si-amorphe/Si-cristallin, efficace pour piéger les porteurs, se trouve en contact avec les îlots ce qui empêche les recombinaisons dans l'In(Ga)As.

Par ailleurs, après un recuit rapide ex-situ (RTA), la couche d'encapsulation devient totalement cristalline mais contient une densité énorme de macles (voir Fig.IV.2.6) en contact avec les boîtes. Ces macles canalisent vers l'extérieur tous les porteurs qui y parviennent, d'où l'impossibilité d'observer les recombinaisons radiatives recherchées.

De même, les structures encapsulées par une couche complètement amorphe (§ IV.2.B.b, Fig.IV.2.10) n'ont fournis aucun signal de PL dans la gamme spectrale d'intérêt. Il faut souligner que ce genre d'encapsulation est survenu à la fin de la thèse ce qui ne nous a pas permis de conduire des études complémentaires comme l'effet d'un recuit sous hydrogène. Ce genre de recuit est connu pour passiver les liaisons pendantes dans une couche de Si amorphe. Les liaisons pendantes quand elles sont proches des boîtes peuvent en effet nuire à la PL.

Dans la figure IV.3.11 nous présentons la structure des échantillons qui ont fourni les signaux de photoluminescence discutés dans la suite. Les îlots d'In(Ga)As (avec une épaisseur d'In(Ga)As nominale de 2MC) ont été épitaxiés dans les conditions standard ($T_c \approx 400^\circ\text{C}$, $V/III=20$). Après une encapsulation avec 20 nm de Si à Tc, une rampe de température de 400°C à 600°C a été appliquée tout en poursuivant le dépôt de la couche d'encapsulation jusqu'à ce que son épaisseur totale atteigne 50 nm. Une étude en fonction de la composition en Ga (dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ avec $x=0 / 0,15 / 0,2 / 0,4$) a été faite sur ce genre d'échantillon.

On s'attend à ce que la procédure d'encapsulation utilisée, tenant compte du très grand budget thermique, conduise à une couche de Si totalement cristalline. Par contre, en raison de la présence d'une couche de mouillage pour les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, nous pensons que le mécanisme conduisant aux îlots flottants (« montgolfières ») ne serait alors pas possible et donc que les îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ne devraient pas être détachés de la surface du Si.

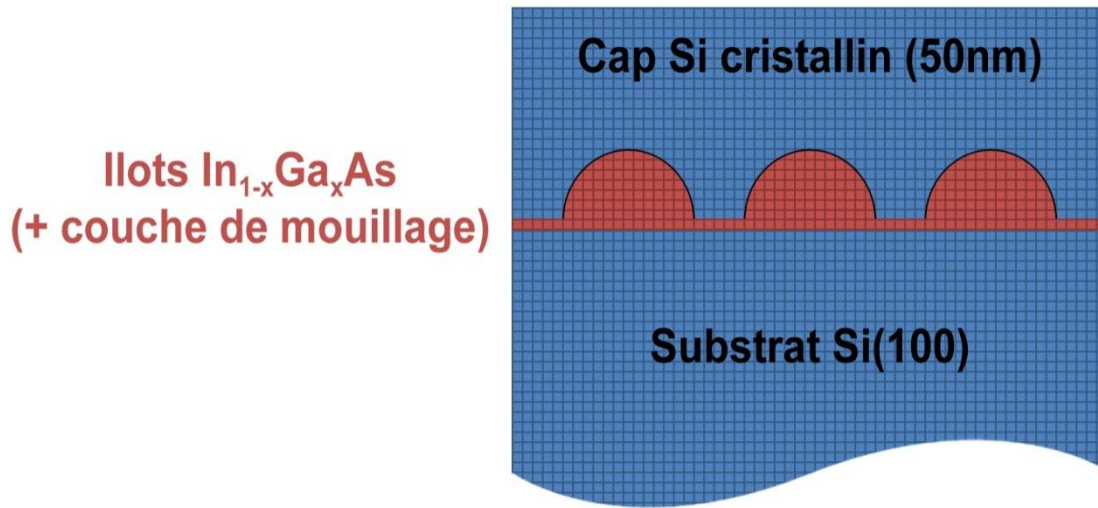


Figure IV.3.11: Représentation en coupe transverse de la structure des échantillons comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).

En plus des pics du silicium (le TO et sa réplique) les spectres de tous ces échantillons sont composés d'une large bande couvrant une grande fenêtre d'énergies en dessous de 1,1eV (Fig.IV.3.12).

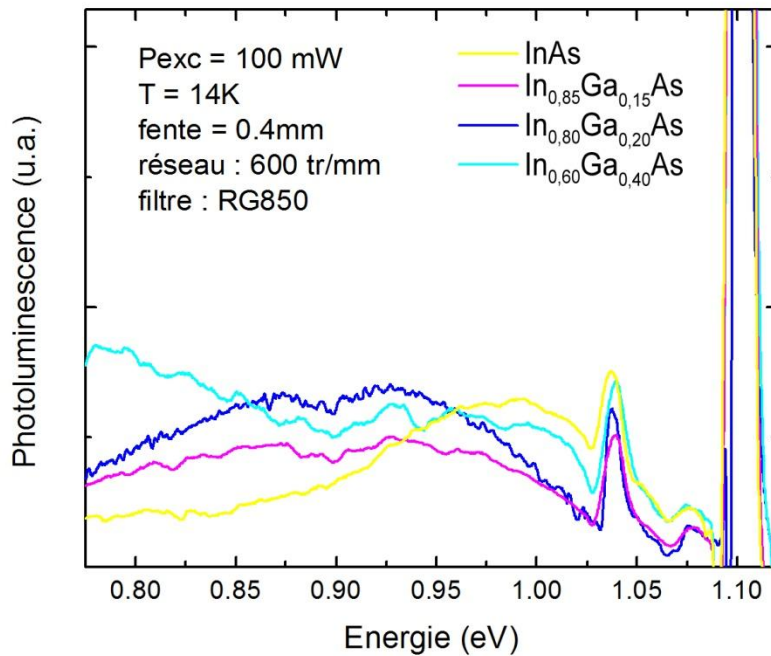


Figure IV.3.12: Spectres de photoluminescence d'échantillons comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).

La bande observée s'élargit et se décale en énergie avec la variation de la composition. Normalement, une plus forte teneur en Ga entrainerait un élargissement du gap de l' $\text{In}(\text{Ga})\text{As}$ donc

un signal de PL à plus haute énergie ce qui, clairement, n'est pas le cas pour nos échantillons. Par ailleurs une étude AFM (voir § III.3.A.b) sur des îlots épitaxiés dans les mêmes conditions (mais sans encapsulation) montre une légère tendance à l'augmentation de la hauteur avec la teneur en Ga (pour $x < 0,5$ dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$). Cette augmentation en taille ou un effet de contrainte différent selon la composition en Ga pourrait être responsable du décalage observé dans l'éventualité d'une émission provenant des boîtes.

Pour déterminer l'origine de la photoluminescence observée, une étude en fonction de la puissance d'excitation a été conduite. Le résultat obtenu pour l'échantillon d'îlots d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ est montré en Fig.IV.3.13. Ce comportement est similaire pour tous les échantillons à faible concentration de Ga.

La position du maximum de luminescence de la bande varie très peu en fonction de la puissance d'excitation ce qui nous permet d'écarter l'hypothèse d'un signal provenant d'une recombinaison de type II. De plus, les images TEM (de l'échantillon InAs Fig.IV.2.8) montrent une couche d'encapsulation cristalline exempte de défauts ce qui indique que la bande de PL observée dans ce cas n'est peut-être pas le résultat d'une convolution des pics de défauts D1 à D4 comme observé précédemment.

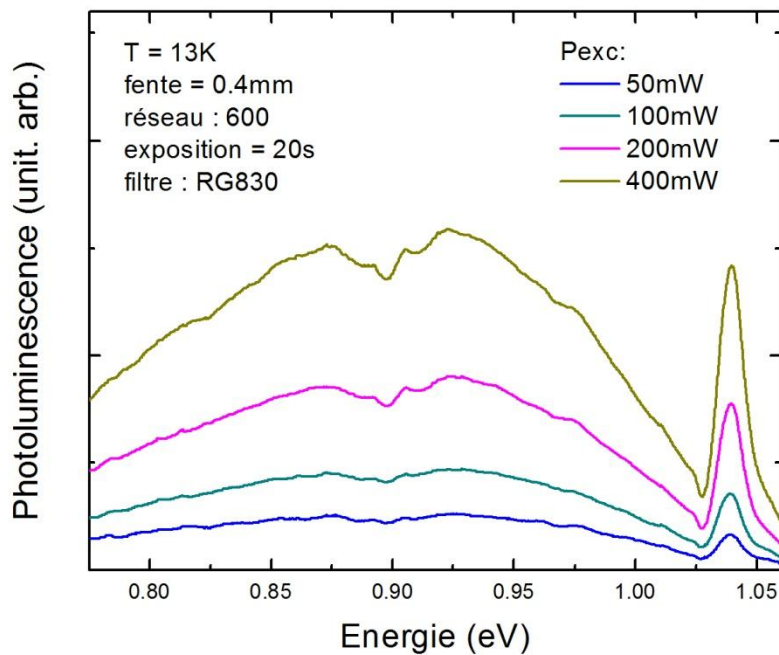


Figure IV.3.13: Spectre de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation de l'échantillon comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).

Pour le même type d'encapsulation, Cyrlin et al. [132-134] ont montré un signal de PL qui se décale vers les plus hautes énergies avec la puissance et l'ont associé à une solution solide d'InAs-Si formée dans la couche d'encapsulation (Voir § II.4.C).

Pour notre échantillon d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ nous n'avons pas pu détecter en TEM de zone semblable à celle observée par Cyrilin et al.. Par ailleurs la majorité des îlots d' InAs observés présentent des dislocations ce qui nous laisse prudent quand à leur rôle dans la bande de PL mesurée à basse énergie.

IV.3.C Etude du photocourant dans les structures à BQs d' $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{Si}$

En parallèle avec les essais restés non concluants des mesures de photoluminescence, nous avons entrepris de caractériser les propriétés d'absorption des échantillons. Le but principal était de trouver le seuil d'absorption des boîtes afin de pouvoir les exciter en résonance pour s'affranchir des centres de recombinaison non-radiatives présents dans la couche barrière. En effet contrairement au cas de la PL classique où les porteurs sont générés à haute énergie dans la couche barrière et relaxent vers les boîtes, dans le cas de l'excitation en résonance, les porteurs sont créés directement et uniquement dans les îlots et ont ainsi moins de probabilité de rencontrer une voie de recombinaison non-radiative, fréquente dans les matériaux défectueux.

La mesure directe de l'absorption sur un échantillon à un plan unique de BQs est très difficile car la contribution du plan de BQs est très faible par rapport au reste de la structure. Notre choix s'est donc naturellement orienté vers la spectroscopie de photocourant, qui utilise une technique de mesure modulée avec détection synchrone, augmentant ainsi grandement la sensibilité de la mesure.

IV.3.C.a Principe et technique de la spectroscopie de photocourant

La spectroscopie de photocourant (PC) consiste à générer des porteurs de charges (électrons et trous) à travers l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau étudié. Un champ électrique, imposé à travers des électrodes de contact, sépare les "photo-porteurs" avant qu'ils n'aient le temps de se recombiner. Ces derniers sont ensuite collectés par les mêmes électrodes et constituent le photocourant.

Dans la figure IV.3.14 nous présentons un schéma du banc de mesure de photocourant. Une lampe de tungstène sert de source lumineuse qui fournit une plage continue de longueurs d'onde. Une longueur d'onde spécifique issue de la source peut être sélectionnée grâce à un monochromateur (Jobin Yvon HR640, avec un réseau de 600 traits/mm blasé à 750nm). Le faisceau sortant du monochromateur est d'abord filtré (filtre RG830 pour la zone 0,75-1.49eV et RG550 pour la zone 1,27-2,25eV) du second ordre du réseau puis focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille.

Le photocourant généré dans l'échantillon est ensuite récupéré à travers les électrodes et amplifié puis converti en une tension à l'aide d'un convertisseur Courant/Tension (Keithley 428). Une amplification à détection synchrone est utilisée afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Enfin, un ordinateur relié au monochromateur et à la détection synchrone permet de commander la sélection de la longueur d'onde excitatrice, et d'acquérir le signal correspondant. Nous pouvons ainsi obtenir des spectres d'intensité de photocourant en fonction de la longueur d'onde pour la fenêtre de mesures choisies (0,75 à 2,25eV reconstitué a partir des deux fenêtres correspondante aux deux filtres utilisés).

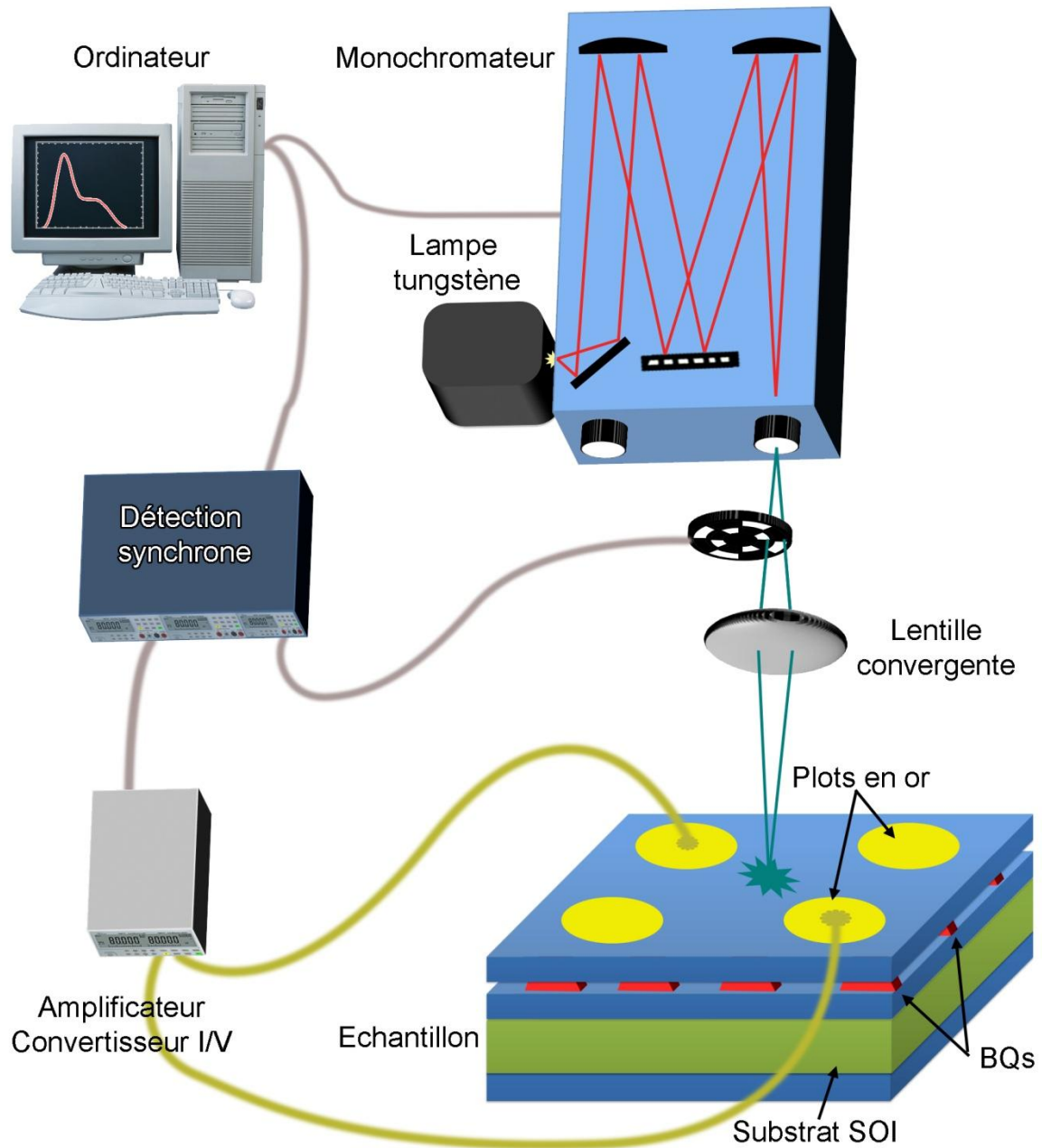


Figure IV.3.14: Schéma du banc de spectroscopie de photocourant et d'un échantillon typique.

Comme le plan de BQs est situé au-dessus d'une couche de silice isolante, la configuration des électrodes de collection la mieux adaptée pour nos échantillons est une configuration coplanaire, le transport latéral ayant lieu dans le plan de la couche contenant les BQs. L'éclairage de

l'échantillon et la collection du photocourant se font respectivement entre deux plots adjacents sur la surface de l'échantillon.

Les structures étudiées ont été réalisées en déposant par évaporation, sur la surface de silicium de nos échantillons, des électrodes circulaires (500 μ m de diamètre) en or 'Au' de 40 nm d'épaisseur et distantes d'un millimètre. Une fine couche d'accroche en titane a été déposée avant l'or pour assurer une bonne adhésion des électrodes sur le silicium.

IV.3.C.b Photocourant dans les structures à BQs d'In(Ga)As/Si

Sur un échantillon de SOI-25 (SOI aminci à 25nm) nous avons épitaxié des BQs d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ dans des conditions classiques ($T_c = 400^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 20$). Les BQs ont été encapsulées à $T_c=250^\circ\text{C}$ avec 25nm de silicium amorphe et des plots d'Or ont été déposés sur la surface de la structure (Fig.IV.3.15). Un échantillon avec une structure identique mais ne contenant pas de BQs a aussi été élaboré. Ce dernier nous sert de référence pour les mesures.

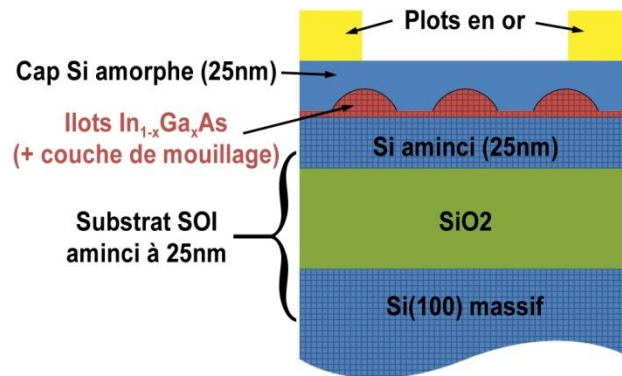


Figure IV.3.15: Représentation en coupe transverse de la structure dédiée aux mesures de photocourant.

Les mesures du courant en fonction de la tension ($I(V)$) entre deux électrodes voisines et en absence de lumière sont présentées dans la figure IV.3.16. La linéarité de la courbe pour l'échantillon et la référence démontre la nature ohmique des contacts.

Les mesures de photocourant prises avec une polarisation de 5 V entre les électrodes sur l'échantillon d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ et la référence à température ambiante sont représentées dans les figures IV.3.17 et IV.3.18.

En premier lieu nous avons étudié les spectres sur une grande fenêtre d'énergie (de 1 à 1,9 eV) (Fig.IV.3.17). Mise à part l'intensité relative qui peut varier à cause de petits changements dans l'alignement du banc optique, le signal mesuré est semblable dans les deux échantillons. En effet nous avons trouvé les mêmes seuils d'énergie pour les deux courbes. Un seuil d'énergie dans le

spectre de photocourant correspond à un niveau d'absorption dans la structure (gap, défaut ou niveau confiné).

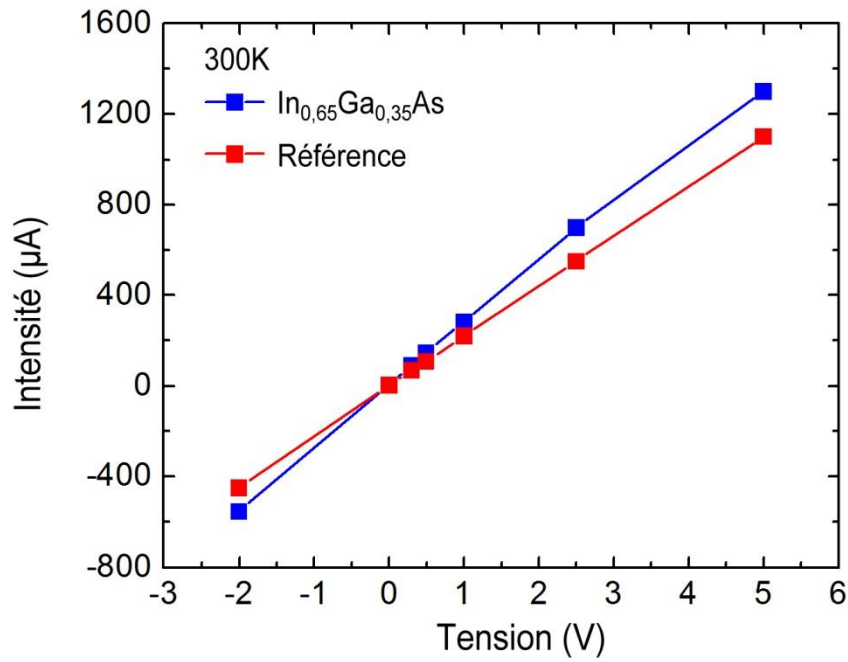


Figure IV.3.16: Mesures du courant en fonction de la tension $I(V)$ en obscurité entre deux électrodes voisines sur l'échantillon et la référence dédiée au photocourant.

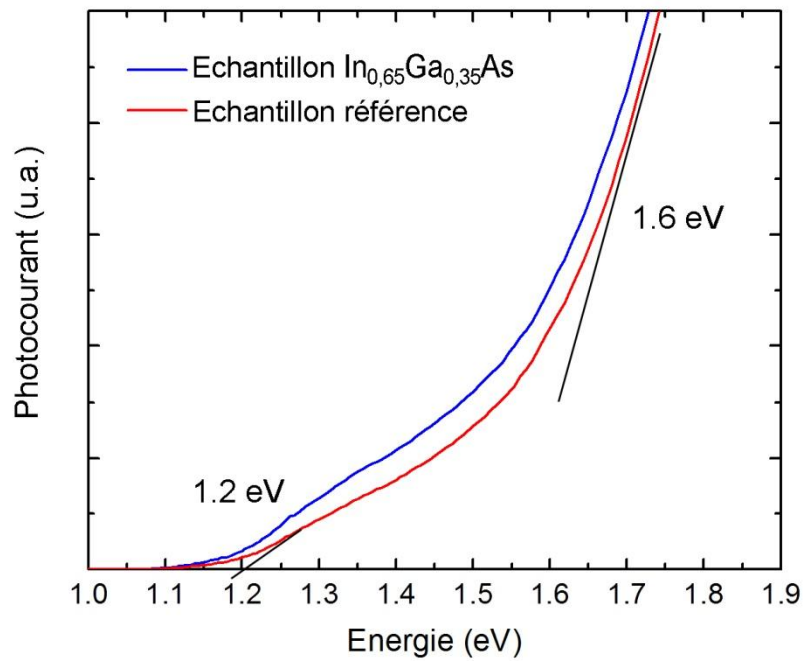


Figure IV.3.17: Comparaison entre le photocourant d'une structure contenant des BQs d' $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{As}$ et celui d'un échantillon référence.

Le seuil trouvé autour de 1,2eV correspond à l'absorption sur l'énergie de bande interdite du silicium à 300K. Par ailleurs nous pouvons observer un autre seuil à 1,6eV qui est probablement lié à l'absorption dans la couche de silicium amorphe de l'encapsulation (qui est aussi présente dans l'échantillon référence mais sans les BQs).

Pour la zone d'énergie comprise entre 0,7 et 1eV, nous avons étudié le spectre en augmentant l'amplification du signal au détriment du rapport signal/bruit. La figure IV.3.18 montre les deux spectres après un lissage du type Savitsky-Golay. Nous distinguons cette fois une grande différence entre le signal de l'échantillon et celui de la référence.

En effet, nous trouvons sur la référence un seuil unique aux alentours de 0.83eV. Pour comprendre l'origine de ce seuil nous avons comparé la photoluminescence (voir Fig.IV.3.9b) provenant de la référence au signal de photocourant : l'énergie de seuil à 0.83eV est proche de la photoluminescence des défauts du substrat.

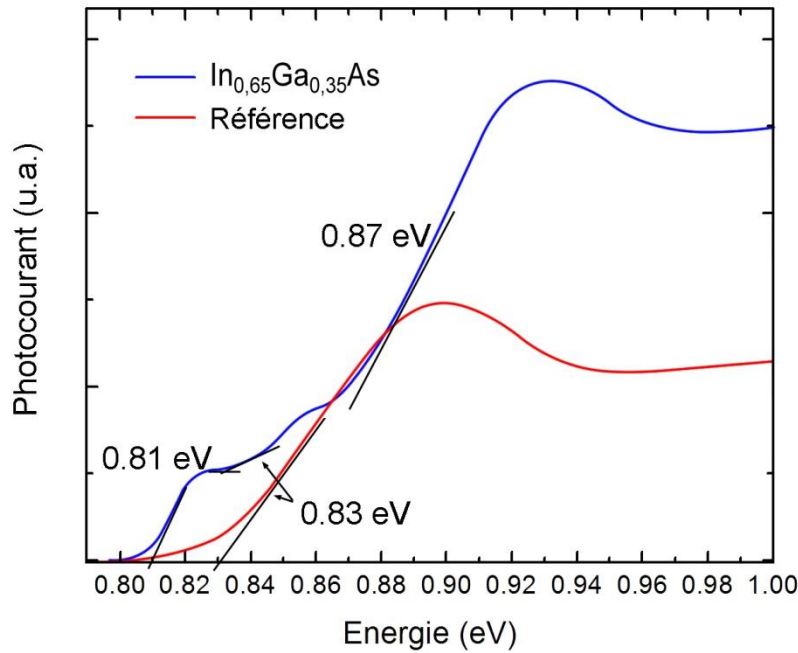


Figure IV.3.18: Spectres lissés de photocourant d'un échantillon d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ et de sa référence.

Dans l'échantillon contenant les boîtes, en plus du seuil attribué aux défauts à 0,83eV nous trouvons sur le signal deux autres seuils d'absorption : le premier vers 0,81eV et le second aux alentours de 0,87eV.

Ces deux seuils sont de bons candidats pour être interprétés comme provenant de l'absorption dans deux familles de BQs ayant des tailles différentes.

Malheureusement, bien que le signal de l'échantillon soit différent de celui de la référence, ces deux seuils coïncident aussi avec l'énergie de PL des dislocations D1 et D2 dans le silicium (voir Fig.IV.3.9a).

Sans mesures complémentaires sur d'autres structures avec des boîtes d'In(Ga)As de différentes compositions en In, il est difficile de statuer définitivement sur l'une ou l'autre de ces hypothèses.

IV.4 Conclusion

Les problèmes techniques et fondamentaux liés à l'encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du Si se sont révélés également très ardu. Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes études menées sur l'encapsulation des îlots d'In(Ga)As par du silicium dans le réacteur III-V. Cette encapsulation dans le réacteur III-V nous a rendu la tâche particulièrement difficile. Le silicium encapsulant est souvent défectueux (maclé ou mi-cristallin mi-amorphe) et enrichi en arsenic. Nous ne pouvons pas remédier à ces défauts sans une activation thermique importante, ce qui détruit ou transforme alors le plan d'îlots. Notre choix s'est ainsi orienté vers le silicium amorphe déposé à basse température. Bien que le silicium amorphe n'apparaissait pas être le meilleur encapsulant pour des structures optoélectroniques, il semblait le moins désavantageux dans notre cas. Des BQs d'In(Ga)As encapsulées par du Si amorphe ont été caractérisées en photoluminescence. La majorité des échantillons n'a cependant pas conduit à un signal détectable. Seuls les échantillons ayant un cap Si totalement cristallin, pour lesquels le Si cap était déposé avec une rampe de température allant jusqu'à 600°C, ont fourni un signal de photoluminescence dans la zone prévue pour des BQs d'In(Ga)As.

L'étude de la PL des échantillons de BQs d'In(Ga)As avec différentes compositions en indium sur substrat de Si a conduit à l'observation d'une bande de PL dans la gamme spectrale où l'on attend l'émission de ces BQs. Or ces résultats se sont révélés assez difficiles à interpréter, d'une part car la bande de PL n'avait pas le comportement typique d'une recombinaison de type II comme attendu à l'interface InAs/Si. D'autre part, la PL générée par des dislocations ou par du dopage non intentionnel dans le silicium pourrait aussi donner lieu à une bande de PL dans la même gamme d'énergie que celle attendue pour les BQs d'In(Ga)As.

Enfin, il faut souligner que la présence de défauts dans la grande majorité des îlots d'In(Ga)As riche en indium que nous avons élaborés a contribué certainement à la réduction de l'intensité d'une éventuelle photoluminescence.

Pour contourner le problème de l'alignement de type II, quelques structures complètes ($\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{In(Ga)As}/\text{Si}/\text{SiO}_2$) sur des substrats de SOI aminci ont été réalisées. L'étape supplémentaire du dépôt de la silice n'ayant pas pu être optimisée dans le temps imparti pour ce travail, les premières structures ont conduit à des îlots tout ou partie oxydés et aucun signal de PL n'a pu être mesuré dans ces structures.

Devant les difficultés pour obtenir une émission de photoluminescence clairement attribuable aux boîtes quantiques d'In(Ga)As dans le silicium, nous avons orienté notre étude vers des mesures de photocourant susceptibles de renseigner sur les seuils d'absorption dans les îlots et de permettre

ainsi la spectroscopie de photoluminescence sous excitation résonnante. Deux seuils d'absorption, pouvant être liés à la présence de deux familles d'îlots ayant différentes tailles, ont été mis en évidence. Mais, à nouveau, ces seuils coïncident avec l'énergie des dislocations D1 et D2 du silicium. N'ayant pas eu le temps d'élaborer de nouvelles structures avec différentes compositions en indium et dédiées à la caractérisation par photocourant, nous n'avons pas pu attribuer de façon certaine l'existence de ces seuils d'absorption à la présence de niveaux confinés dans les boîtes quantiques d'In(Ga)As dans Si.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été conduit dans le cadre du projet ANR PNano BIQUINIS dont le but était de réaliser un émetteur de lumière à base de BQs d'In(Ga)As, intégré sur un substrat de silicium. Le projet BIQUINIS était un projet risqué qui comportait différents verrous scientifiques et technologiques.

Notre tâche a été décomposée selon deux axes majeurs menés en parallèle, l'un concernant la croissance et l'encapsulation de BQs III-V sur un substrat de silicium, et l'autre la caractérisation optique de ces structures. Ce travail intégrait le développement d'une méthode permettant d'encapsuler les BQs d'In(Ga)As par une fine couche de silicium afin d'assurer le confinement électronique de la structure pour permettre une émission de lumière. L'utilisation nécessaire de substrats de SOI amincis (couche de Si de 2 à 3 nm d'épaisseur maximum) dans le but de forcer l'interface Si/In(Ga)As à être de type I, a représenté un défi supplémentaire à ce travail.

Notre travail a ainsi débuté par l'étude de la croissance par épitaxie par jets moléculaires d'îlots d'InAs sur des substrats de Si d'orientation (001). Compte tenu du fort désaccord paramétrique entre InAs et Si, nous avons montré que le mode de croissance, ainsi que la densité des îlots sont fortement dépendants du rapport des flux d'éléments V / éléments III. Par exemple, le mode Stranski-Krastanov est observé pour les faibles rapports V/III compris entre 1 et 2,5 impliquant une surface très pauvre en arsenic, alors que le mode Volmer-Weber se manifeste pour des valeurs plus élevées (typiquement supérieur à 5) de ce rapport V/III. Nous avons aussi observé que la densité des îlots varie inversement proportionnellement au rapport V/III. Ce type de variation a été associé au mode de croissance Volmer-Weber initié à basse température qui privilégierait un mécanisme de murissement des îlots d'autant plus fort que le rapport V/III serait élevé. Par contre, pour des valeurs comprises entre 300°C et 500°C, la température du substrat a peu d'influence sur la densité et la taille des îlots. Ces études ont été également menées sur des substrats de SOI aminci, étape nécessaire à la réalisation du démonstrateur final. La difficulté a résidé notamment dans les procédés de préparation de la surface du substrat avant la croissance, en particulier ceux impliquant les traitements thermiques.

Lors de la croissance des îlots d'In_{1-x}Ga_xAs, la présence de Ga réduit le désaccord paramétrique, mais induit une séparation de phase au sein des îlots obtenus à basse température : on obtient ainsi des îlots riches en In associés à une couche de mouillage riche en Ga. Alors que les îlots d'In_{1-x}Ga_xAs dont la composition en indium est supérieure à 40% contiennent toujours des dislocations ou des macles, ceux dont la composition est inférieure ou égale à 40% peuvent être épitaxiés dans un état cristallin exempt de défauts structuraux de relaxation plastique. Il s'agit là du résultat le plus significatif concernant la partie « croissance » de ce travail de thèse.

En ce qui concerne l'encapsulation des îlots d'In(Ga)As par une fine couche de silicium, nous avons mis en évidence que l'état cristallin du silicium encapsulant varie selon le bilan thermique du procédé. Plusieurs cas de figures sont observés depuis le dépôt d'une couche de Si amorphe à basse température, jusqu'au dépôt d'une couche totalement cristalline pour les hautes températures ($> 600^{\circ}\text{C}$). Pour les températures intermédiaires (entre 300°C et 500°C) la couche est cristalline sauf à l'aplomb des îlots où elle reste amorphe.

Afin de remédier aux défauts observés dans la couche de silicium, nous avons envisagé de recourir à l'utilisation d'un recuit thermique rapide (RTA) post-croissance. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de recristalliser complètement la partie amorphe par RTA à 600°C , mais la couche de Si contient alors une grande densité de macles, et les îlots sont dégradés si une trop forte température de recuit est utilisée.

Nous avons aussi mis en évidence la difficulté d'encapsuler des îlots III-V par du silicium dans un réacteur EJM III-V. Des quantités d'arsenic importantes ont été ainsi mesurées par RBS dans les couches de silicium d'encapsulation si les procédures n'étaient pas adaptées. Ces teneurs en arsenic ont pu être minimisées par des procédures optimisées.

Finalement, seuls les échantillons avec une couche d'encapsulation de Si totalement cristallin (recuits à 600°C), ont fourni un signal de photoluminescence autour de 0,9 eV dans la gamme spectrale attendue pour des BQs d'In(Ga)As dans Si.

Les propriétés optiques des îlots ont été également caractérisées à l'aide de la technique de mesures du photocourant. Pour cela, quelques structures complètes $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{BQs In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}/\text{Si}/\text{SiO}_2$ ont été réalisées sur des substrats de SOI aminci, dans le but de forcer l'interface à être de type I, selon les résultats de simulation numérique réalisés par nos partenaires au cours du projet. Deux seuils d'absorption, pouvant correspondre à deux familles d'îlots de hauteur différente ont été détectés sur une structure dédiée, élaborée spécifiquement pour ce type de mesures. Des études complémentaires seraient néanmoins nécessaires pour confirmer que le signal mesuré provient bien de l'absorption par le plan d'îlots d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$.

En résumé, nous n'avons malheureusement pas pu observer clairement de signal de photoluminescence provenant des îlots d'In(Ga)As insérées dans une matrice de silicium. L'absence de luminescence est probablement le résultat de deux conditions requises mais antagonistes: la réalisation d'îlots de très haute qualité structurale (îlots sans défauts de relaxation plastique) possible uniquement pour de l'In(Ga)As avec une teneur maximale en indium de 40%, et un alignement de bandes à l'interface BQs/Si de type I nécessitant une teneur en indium minimale de 50 à 70%.

Ce travail a permis d'enrichir le savoir-faire concernant l'élaboration d'îlots d'In(Ga)As sur substrat de Si(001) ainsi que la maîtrise d'un dépôt de silicium dans un réacteur EJM III-V. Nous avons entre autres proposé une description et une interprétation cohérente des phénomènes

microscopiques qui régissent la formation des îlots. Nous avons aussi trouvé les conditions conduisant à la formation d'îlots de très haute qualité structurale.

Perspectives

Même si l'objectif initial de ce travail de thèse n'est pas complètement rempli, les avancées théoriques et technologiques sont réelles et significatives. Elles pourront être exploitées dans les perspectives de ce travail, afin d'ouvrir la voie à une véritable filière optoélectronique III-V intégrable sur substrat de silicium.

Différentes possibilités peuvent être envisagées, avec des degrés de complexité technologique plus ou moins importants. Une des voies consisterait à inclure de l'azote dans les BQs d'In(Ga)As dans le but de réduire le gap du matériau pour favoriser une interface de type I avec les compositions en gallium pour lesquelles le désaccord paramétrique permet une croissance d'îlots exempts de défauts structuraux de relaxation plastique (typiquement supérieure à 50%). Cette possibilité a déjà été largement employée - avec succès - pour l'épitaxie de couches 2D. Néanmoins, il nous semble que cette solution introduirait, de façon rédhibitoire, une grosse difficulté « matériau » supplémentaire, dans un contexte déjà très contraint du point de vue épitaxie.

Une voie très différente, sans doute plus prometteuse, consiste à exploiter la technologie « nanofils III-V » sur substrat de silicium, toujours dans l'objectif de réaliser des émetteurs de lumière sur ce substrat. Cette voie parallèle est actuellement en cours de développement à l'INL dans le cadre d'un projet P2N 2011 financé par l'ANR (projet INSCOOP). Les efficacités de recombinaison radiative sont en effet naturellement très élevées dans les nanofils III-V même sur substrat de Si, et donc bien plus prometteuses en terme de potentialité de réalisation d'un émetteur de lumière intégré sur silicium.

Références

1. G. A. Antypas and J. Edgecumbe, *Glass-sealed GaAs-AlGaAs transmission photocathode*. Appl. Phys. Lett., 1975. **26**(7): 371.
2. R. J. Ram, L. Yang, K. Nauka, Y. M. Houg, M. Ludowise, D. E. Mars, . . . S. Y. Wang, *Analysis of wafer fusing for 1.3 μm vertical cavity surface emitting lasers*. Appl. Phys. Lett., 1993. **62**(20): 2474.
3. Dubravko I. Babić, James J. Dudley, Klaus Streubel, Richard P. Mirin, John E. Bowers, and Evelyn L. Hu, *Double-fused 1.52 μm vertical-cavity lasers*. Appl. Phys. Lett. , 1995. **66**(9): 1030.
4. W. I. Wang, *Molecular beam epitaxial growth and material properties of GaAs and AlGaAs on Si (100)* Appl. Phys. Lett., 1984. **44**(12): 1149.
5. R. Fischer, W. T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, T. C. McGlinn, M. V. Klein, . . . J. Washburn, *Growth and properties of GaAs/AlGaAs on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys., 1985. **58**(1): 374.
6. P. N. Uppal and H. Kroemer, *Molecular beam epitaxial growth of GaAs on Si(211)*. J. Appl. Phys., 1985. **58**(6): 2195.
7. G E Cirlin, V G Dubrovskii, V N Petrov, N K Polyakov, N P Korneeva, V N Demidov, . . . D Bimberg, *Formation of InAs quantum dots on a silicon (100) surface*. Semicond. Sci. Technol., 1998. **13**: 1262.
8. T. Mano, H. Fujioka, K. Ono, Y. Watanabe, and M. Oshima, *InAs nanocrystal growth on Si(100)*. Applied Surface Science, 1998. **130–132**: 760.
9. *Ioffe institute database, Physical Properties of Semiconductors*.
10. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Physique des solides*: EDP SCIENCES.
11. G. J. Davies, T. Kerr, C. G. Tuppen, B. Wakefield, and D. A. Andrews, *The growth and characterization of nominally undoped Al_{1-x}In_xAs grown by molecular beam epitaxy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1984. **2**(2): 219.
12. Robert F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*. 2nd edition ed: Addison Wesley.
13. R.L. Anderson, *Experiments on Ge-GaAs heterojunctions*. Solid-State Electronics, 1962. **5**(5): 341.
14. Chris G. Van de Walle and Richard M. Martin, *Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system*. Phys. Rev. B, 1986. **34**(8): 5621-5634.
15. Herbert Kroemer, *Band offsets at heterointerfaces: Theoretical basis, and review of recent experimental work*. Surface Science, 1986. **174**(1-3): 299.
16. J. Tersoff, *Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles*. Phys. Rev. B, 1984. **30**(8): 4874.
17. Max Born and Robert Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln [On the Quantum Theory of Molecules]*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): 457.
18. E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Physical Review, 1926. **28**(6): 1049.
19. E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* 2006: Springer.
20. A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* 2003: Dover Publications.
21. R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* 1990: Springer Verlag.
22. Robert G. Parr and Yang Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* 1994, USA: Oxford University Press.
23. P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev. , B864–B871, 1964. **136**(3B): B864.
24. W. Kohn and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 1965. **140**(4A): A1133.
25. Lars Hedin, *New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem*. Phys. Rev., 1965. **139**(3A): A796.

26. Lars Hedin and Stig Lundqvist, *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids*. Solid State Physics, 1970. **23**: 1–181.
27. Pierre-Yves Prodhomme, *Étude ab initio des alignements de bandes dans les empilements métal-oxyde-semiconducteur*, 2008, l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes.
28. Pierre-Yves Prodhomme, Fabien Fontaine-Vive, Abram Van Der Geest, Philippe Blaise, and Jacky Even, *Ab initio calculation of effective work functions for a TiN/HfO₂/SiO₂/Si transistor stack*. Appl. Phys. Lett., 2011. **99**: 022101.
29. J. M. Luttinger and W. Kohn, *Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields*. Phys. Rev., 1955. **97**(4): 869.
30. Lok C. Lew Yan Voon and M. Willatzen, *The k p Method: Electronic Properties of Semiconductors* 2009: Springer.
31. Charles Kittel, *Introduction to solid state physics* 2005: Wiley.
32. J. C. Slater and G. F. Koster, *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Phys. Rev., 1954. **94**(6): 1498.
33. D. J. CHADI and M. L. COHEN, *Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals*. phys. stat. sol. (b), 1975. **68**: 405.
34. P. Vogl, Harold P. Hjalmarson, and John D. Dow, *A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983. **44**(5): 365.
35. Jean-Marc Jancu, Reinhard Scholz, Fabio Beltram, and Franco Bassani, *Empirical sp³s* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters*. Phys. Rev. B, 1998. **57**(11): 6493.
36. J.-M. Jancu, J.-Ch. Girard, M. O. Nestoklon, A. Lemaître, F. Glas, Z. Z. Wang, and P. Voisin, *STM Images of Subsurface Mn Atoms in GaAs: Evidence of Hybridization of Surface and Impurity States*. Phys. Rev. Lett., 2008. **101**: 196801.
37. C. Robert, M. Perrin, C. Cornet, J. Even, and J. M. Jancu, *Atomistic calculations of Ga(NAsP)/GaP(N) quantum wells on silicon substrate: Band structure and optical gain*. Appl. Phys. Lett., 2012. **100**(11): 111901.
38. C Bru-Chevallier, A El Akra, D Pelloux-Gervais, H Dumont, B Canut, N Chauvin, . . . B Salem, *InGaAs quantum dots grown by molecular beam epitaxy for light emission on Si substrates*. J Nanosci Nanotechnol., 2011. **10**: 9153.
39. S. Boyer-Richard, F. Raouafi, A. Bondi, L. Pédesseu, C. Katan, J.-M. Jancu, and J. Even, *30-band k-p method for quantum semiconductor heterostructures*. Appl. Phys. Lett., 2011. **98**(25): 251913
40. Zuzanna Liliental-Weber, Hyunchul Sohn, and Jack Washburn, *Structural Defects in Epitaxial III/V Layers in Semiconductors and Semimetals: Imperfections in III/V Materials* 1993. p. 397-447.
41. W. Guo, A. Bondi, C. Cornet, A. Létoublon, O. Durand, T. Rohel, . . . A. Le Corre, *Thermodynamic evolution of antiphase boundaries in GaP/Si epilayers evidenced by advanced X-ray scattering*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): 2808–2815.
42. J. Matthews, *Epitaxial growth part A and part B*. Material Science Series 1975, New York: Academic Press.
43. TC Chong, CC Phua, WS Lau, and LS Tan, *Direct Evidence of Threading Dislocation Suppression in GaAs/Si, Epilayer by Using Low-Temperature Grown GaAs Intermediate Layer*, in *Materials Research Society '96 Spring Meeting* 1996: California, USA.
44. S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel C, C. Choi, and N. Otsuka, *Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon*. J. Appl. Phys., 1990. **68**(7): R31-R58.
45. W. T. Masselink, T. Henderson, J. Klem, R. Fischer, P. Pearah, H. Morkoç, . . . G. Y. Robinson, *Optical properties of GaAs on (100)Si using molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 1984. **45**(12): 1309.
46. Kenji Morizane, *Antiphase domain structures in GaP and GaAs epitaxial layers grown on Si and Ge*. Journal of Crystal Growth, 1977. **38**(2): 249-254.
47. V. K. Yang, M. Groenert, C. W. Leitz, A. J. Pitera, M. T. Currie, and E. A. Fitzgerald, *Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates*. J. Appl. Phys., 2003. **93**(7): 3859.

48. Z. Mi and Y.-L. Chang, *III-V compound semiconductor nanostructures on silicon: Epitaxial growth, properties, and applications in light emitting diodes and lasers*. Journal of Nanophotonics, 2009. **3**: 031602.
49. E. Ertekin, P.A. Greaney, T.D. Sands, and D.C. Chrzan, *Equilibrium Analysis of Lattice-Mismatched Nanowire Heterostructures*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2003. **737**.
50. Linus C. Chuang, Michael Moewe, Chris Chase, Nobuhiko P. Kobayashi, Connie Chang-Hasnain, and Shanna Crankshaw, *Critical diameter for III-V nanowires grown on lattice-mismatched substrates*. Appl. Phys. Lett., 2007. **90**(4): 043115.
51. W.T. Masselink R. Fischer, J. Klem, T. Henderson, T.C. McGlinn, M.V. Klein, H. Morko, J.H. Mazur, J. Washburn, *Growth and properties of GaAs/AlGaAs on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy*. J. Appl. Phys., 1985. **58**(1): 8.
52. N. Otsuka, C. Choi, L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, R. Fischer, C. K. Peng, . . . S. Nagakura, *Study of heteroepitaxial interfaces by atomic resolution electron microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1986. **4**(4): 896.
53. R. Fischer, H. Morkoç, D. A. Neumann, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka, . . . L. P. Erickson, *Material properties of high-quality GaAs epitaxial layers grown on Si substrates* J. Appl. Phys., 1986. **60**(5): 1640.
54. Ray Kaplan, *LEED study of the stepped surface of vicinal Si (100)*. Surface Science, 1980. **93**(1): 145-158.
55. Herbert Kroemer, *Polar-on-nonpolar epitaxy*. Journal of Crystal Growth, 1987. **81**(1-4): 193-204.
56. N. Chand, R. People, F. A. Baiocchi, K. W. Wecht, and A. Y. Cho, *Significant improvement in crystalline quality of molecular beam epitaxially grown GaAs on Si(100) by rapid thermal annealing*. Appl. Phys. Lett., 1986. **49**(13): 815.
57. J. W. Lee, H. Shichijo, H. L. Tsai, and R. J. Matyi, *Defect reduction by thermal annealing of GaAs layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrates*. Appl. Phys. Lett., 1987. **50**(1): 31-33.
58. C. Choi, N. Otsuka, G. Munns, R. Houdre, H. Morkoç, S. L. Zhang, . . . M. V. Klein, *Effect of in situ and ex situ annealing on dislocations in GaAs on Si substrates*. Appl. Phys. Lett., 1987. **50**(15): 992.
59. Hiroshi Okamoto, Yoshio Watanabe, Yoshiaki Kadota, and Yoshiro Ohmachi, *Dislocation Reduction in GaAs on Si by Thermal Cycles and InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattices*. Jpn. J. Appl. Phys., 1987. **26**: L1950-L1952
60. Ganesh Vanamu, Abhaya K. Dey, Ralph L. Dawson, and Saleem H. Zaidi, *GaAs Growth on Micro and Nano Patterned Ge/ Si1-XGeX and Si Surfaces*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 862, 2005: A6.9.1.
61. Jun He, Kameshwar Yadavalli, Zuoming Zhao, Ning Li, Zhibiao Hao, Kang L Wang, and Ajey P Jacob, *InAs/GaAs nanostructures grown on patterned Si(001) by molecular beam epitaxy*. Nanotechnology, 2008. **19**(45): 455607.
62. M. Peach and J. S. Koehler, *The Forces Exerted on Dislocations and the Stress Fields Produced by Them*. Phys. Rev., 1950. **80**(3): 436-439.
63. Masafumi Yamaguchi, Takashi Nishioka, and Mitsuru Sugo, *Analysis of strained layer superlattice effects on dislocation density reduction in GaAs on Si substrates* Appl. Phys. Lett., 1989. **54**(1): 24.
64. T. Sudersena Rao, K. Nozawa, and Y. Horikoshi, *Migration enhanced epitaxy growth of GaAs on Si with (GaAs)_{1-x}(Si₂)_xGaAs strained layer superlattice buffer layers*. Appl. Phys. Lett., 1993. **62**(2): 154.
65. A. Seki, F. Konushi, J. Kudo, and M. Koba, *Epitaxial growth of InP on Si by OMVPE — defect reduction in epitaxial InP using InAs_xP_{1-x}InP superlattices*. Journal of Crystal Growth, 1988. **93**(1-4): 527-531.
66. E. A. Fitzgerald, Y.H. Xie, D. Monroe, P. J. Silverman, J. M. Kuo, A. R. Kortan, . . . B. E. Weir, *Relaxed Ge_xSi_{1-x} structures for III-V integration with Si and high mobility two-dimensional electron gases in Si*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1992. **10**(4): 1807.
67. Hsin-Chiao Luan, Desmond R. Lim, Kevin K. Lee, Kevin M. Chen, Jessica G. Sandland, Kazumi Wada, and Lionel C. Kimerling, *High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities* Applied Physics Letters, 1999. **75**(19): 2909 - 2911.

68. Tsutomu Tezuka, Naoharu Sugiyama, Tomohisa Mizuno, Masamichi Suzuki, and Shin-ichi Takagi, *A Novel Fabrication Technique of Ultrathin and Relaxed SiGe Buffer Layers with High Ge Fraction for Sub-100 nm Strained Silicon-on-Insulator MOSFETs*. Jpn. J. Appl. Phys., 2001. **40**: 2866-2874.
69. K. Eisenbeiser, R. Emrick, R. Droopad, Z. Yu, J. Finder, S. Rockwell, . . . W.; Ooms, *GaAs MESFETs fabricated on Si substrates using a SrTiO₃ buffer layer*. Electron Device Letters, IEEE, 2002. **23**(6): 300 - 302
70. A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos, and K. Argyropoulos, *Direct heteroepitaxy of crystalline Y₂O₃ on Si (001) for high-k gate dielectric applications* J. Appl. Phys., 2001. **90**(8): 4224.
71. T. Schroeder, I. Costina, A. Giussani, G. Weidner, O. Seifarth, Ch. Wenger, . . . H. Lichte, *Self-assembled Ge nanocrystals on high-k cubic Pr₂O₃(111)/Si(111) support systems* J. Appl. Phys., 2007. **102**(3): 034107.
72. G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger, *Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems*. PHYSICAL REVIEW B, 2009. **80**: 155308.
73. J. Cheng, T. Aviles, A. El Akra, C. Bru-Chevallier, L. Largeau, G. Patriarche, . . . G. Saint-Girons, *Optically active defects in an InAsP/InP quantum well monolithically grown on SrTiO₃(001)*. Appl. Phys. Lett., 2009. **95**: 232116.
74. G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J.-L. Maurice, C. Botella, . . . G. Hollinger, *MBE of SrTiO₃ on Si(001): early stages of the growth and strain relaxation*. Appl. Phys. Lett., 2009. **95**: 062902.
75. G. Niu, L. Largeau, G. Saint-Girons, B. Vilquin, J. Cheng, O. Mauguin, and G. Hollinger, *Monolithic integration of Ge on Si using a Gd₂O₃/Si (111) template*. J. Vac. Sci. Tech A, 2010. **28**(5): 1187.
76. J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut, P. Regreny, A. Benamrouche, . . . G. Saint-Girons, *Partial arsenic pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on SrTiO₃ (001)*. J. Appl. Phys., 2010. **107**: 094902.
77. U. Gosele, Y. Bluhm, G. Kastner, P. Kopperschmidt, G. Krauter, R. Scholz, . . . T. H. Lee, *Fundamental issues in wafer bonding*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1999. **17**(4): 1145.
78. U. Gosele and Q.-Y. Tong, *SEMICONDUCTOR WAFER BONDING*. Annu. Rev. Mater. Sci., 1998. **28**: 215-241.
79. M. Bruel, *Silicon on insulator material technology*. Electronics Letters, 1995. **31**(14): 1201 - 1202
80. J. Verbert, F. Mazen, T. Charvolin, E. Picard, V. Calvo, P. Noé, . . . E. Hadji, *Efficient coupling of Er-doped silicon-rich oxide to microdisk whispering gallery modes* Appl. Phys. Lett., 2005. **86**: 111117.
81. A.F.J. Levi, *Microdisk lasers*. Solid State Electronics, 1994. **37**: 1297-1302.
82. N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, F. Fournel, and N. Magnea, *Electronic and optical properties of Si/SiO₂ nanostructures. II. Electron-hole recombination at the Si/SiO₂ quantum-well–quantum-dot transition*. PHYSICAL REVIEW B 2005. **72**: 205325.
83. P. Ils A. Forchel, K.H. Wang, O. Schilling, R. Steffen, J. Oshinowo, *Quantum wires and dots for optical studies*. Nanotechnology, 1996. **32**(1-4): 317-330.
84. K. H. Ploog R. Notzel, *Quantum wires and quantum dots on high-index substrates*. Physica E, 2000. **8**: 117-124.
85. S. V. Gaponenko U. Woggon, *Excitons in Quantum Dots*. physica status solidi (b), 1995. **189**(2): 285-343.
86. John H. Davies, *Quantum dots induced by strain from buried and surface stressors*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**(26): 3.
87. L. Royer, *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes*. Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1928. **51**: 152.
88. F. C. FRANK AND J. H. VAN DER MERWE, *One-dimensional dislocations. I. Static theory and II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth*. Proc. Roy. Soc. London, 1949. **A 198**: 205.
89. A. Weber M. Volmer, Z. Phys. Chem., 1926. **119**.
90. L. Krastanov I. Stranski, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, 1938. **146**.
91. John A Venables, *Atomic processes in crystal growth*. Surface Science, 1994. **299–300**: 798-817.
92. W. Kossel, *Mathematische Physikalische Klasse Band*. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 1927.
93. N. Cabrera W. Burton, F. Frank, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, 1951. **243**.

94. A. Einstein, *Investigation on the theory of the Brownian movement* 1956: Dover Pub. Inc.
95. I. Stranski, Z. Phys. Chem. B, 1931. **11**.
96. Richard L. Schwoebel, *Step Motion on Crystal Surfaces. II*. J. Appl. Phys., 1969. **40**(2): 5.
97. Gert Ehrlich, *Direct observation of individual atoms on metals*. Surface Science, 1977. **63**: 422-447.
98. D. Kashiev S. Stoyanov, Current topics in material Science (edited by E. Kaldis, North Holland), 1981. **7**.
99. B.; Campbell Lewis, D. S.;, *Nucleation and Initial-Growth Behavior of Thin-Film Deposits* Journal of Vacuum Science and Technology, 1967. **4**(5): 209 - 218.
100. G.S. Petrich P.I. Cohen, P.R. Pukite, G.J. Whaley, A.S. Arrott, *Birth-death models of epitaxy: I. Diffraction oscillations from low index surfaces*. Surface Science, 1989. **216**(1-2): 222-248.
101. Atsushi Kubono and Ryuichi Akiyama, *Classical nucleation theory applied to molecular orientations in vapor-deposited organic thin films*. J. Appl. Phys., 2005. **98**(9): 6.
102. R. Kern P. Müller, *Equilibrium shape of epitaxially strained crystals (Volmer–Weber case)*. Journal of Crystal Growth, 1998. **193** (1-2): 257-270.
103. R. Kern P. Müller, *Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress*. Surface Science, 2000. **457**(1-2): 229-253.
104. K. Reichelt, *Nucleation and growth of thinfilms*. Vacuum, 1988. **38**(12): 1083-1099.
105. J.W. Gibbs, *Scientific Papers* Vol. Vol. 1. 1906, London: Longman.
106. G. Lelay R. Kern, J.J. Métois, *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*. Current topics in Material Science. Vol. 3. 1979: North holland.
107. Ivan Markov, *Recent theoretical developments in epitaxy*. Materials Chemistry and Physics, 1993. **36**(1-2): 1-30.
108. A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur* 1869: Gauthier-Villard.
109. E. Lifshitz L. Landau, *Theory of elasticity* 1970: Oxford Pergamon.
110. J.R. Arthur A.Y. Cho, *Molecular beam epitaxy*. Progress in Solid State Chemistry, 1975. **10**(3): 157-191.
111. M. Knudsen, *The Kinetic Theory of Gases* 1934, London: Methuen.
112. Robert T. Bayard and Daniel Alpert, *Extension of the Low Pressure Range of the Ionization Gauge*. Rev. Sci. Instrum., 1950. **21**(6): 2.
113. D. Alpert, *New Developments in the Production and Measurement of Ultra High Vacuum*. J. Appl. Phys., 1953. **24**(7): 17.
114. K.G. Günther, Naturwiss., 1958. **45**: 415.
115. H. Freller and K.G. Günther, *Three-temperature method as an origin of molecular beam epitaxy*. Thin Solid Films, 1982. **88**(4): 291-307.
116. W. Braun, *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth* illustrated edition ed. Springer Tracts in Modern Physics 1999: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.
117. *Electronic and Photonic Materials*. Springer Handbook.
118. Y. Kainuma, *The Theory of Kikuchi patterns*. Acta Cryst., 1955. **8**: 247-257.
119. R.J. Fischer, N. Chand, W.F. Kopp, Chin-Kun Peng, H. Morkoc, K.R. Gleason, and D. Scheitlin, *A dc and microwave comparison of GaAs MESFET's on GaAs and Si substrates*. IEEE Transactions on Electron Devices, 1986. **33**(2): 206 - 213.
120. T. Won, C.W. Litton, H. Morkoc, and A. Yariv, *A high-gain GaAs/AlGaAs n-p-n heterojunction bipolar transistor on silicon substrate*. Electron Device Letters, IEEE, 1988. **9**(8): 405 - 407.
121. T. H. Windhorn and G. M. Metze, *Room-temperature operation of GaAs/AlGaAs diode lasers fabricated on a monolithic GaAs/Si substrate*. Appl. Phys. Lett., 1985. **47**(10): 1031.
122. Doeke J. Oostra, Russell V. Smilgys, and Stephen R. Leone, *Initial stages of heteroepitaxial growth of InAs on Si(100)*. Appl. Phys. Lett., 1989. **55**(13): 1333.
123. V G Dubrovskii G E Cirilin, V N Petrov, N K Polyakov, N P Korneeva, V N Demidov, A O Golubok, S A Masalov, D V Kurochkin, O M Gorbenko, N I Komyak, V M Ustinov, A Yu Egorov, A R Kovsh, M V Maximov, A F Tsatsul'nikov, B V Volovik, A E Zhukov, P S Kop'ev, Zh I Alferov, N N Ledentsov, M Grundmann and D Bimberg, *Formation of InAs quantum dots on a silicon (100) surface*. Semicond. Sci. Technol, 1998. **13**: 1262-1265.

124. V. N. Petrov G. E. Cirlin, V. G. Dubrovskii, Yu. B. Samsonenko, N. K. Polyakov, A. O. Golubok, S. A. Masalov, N. I. Komyak, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, A. F. Tsatsul'nikov, B. V. Volovik, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, N. N. Ledentsov, Zh. I. Alferov, D. Bimberg., *Heteroepitaxial growth of InAs on Si: a new type of quantum dot*. SEMICONDUCTORS, 1999. **33**(9): 4.
125. N.K. Polyakov G.E. Cirlin, V.N. Petrov, V.A. Egorov, D.V. Denisov, B.V. Volovik, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, R. Heitz, D. Bimberg, N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gösele, *HETEROEPITAXIAL GROWTH OF InAs ON Si: THE NEW TYPE OF QUANTUM DOTS*. Mater.Phys.Mech., 2000. **1**: 15-19.
126. Frank BENSING and Andreas WAAG Lars HANSEN, *Molecular Beam Epitaxial Growth of InAs Quantum Dots Directly on Silicon*. Jpn. J. Appl. Phys. Vol., 1999. **38**: 6219-6221.
127. F. Bensing L. Hansen, A. Waag, *InAs quantum dots embedded in silicon*. Thin Solid Films, 2000. **367**: 85-88.
128. O. Hul'ko Z.M. Zhao, H.J. Kim, J. Liu, T. Sugahari, B. Shi, Y.H. Xie, *Growth and characterization of InAs quantum dots on Si(0 0 1) substrates*. Journal of Crystal Growth, 2004. **271**: 450-455.
129. Z.M. Zhao, O. Hul'ko, H.J. Kim, J. Liu, B. Shi, and Y.H. Xie, *Effects of growth temperature and arsenic pressure on size distribution and density of InAs quantum dots on Si (001)*. Thin Solid Films 2005. **483**: 158- 163.
130. K. W. Alt P. C. Sharma, D. Y. Yeh, and K. L. Wang, *Temperature-dependent morphology of three-dimensional InAs islands grown on silicon*. Appl. Phys. Lett., 1999. **75**(9): 3.
131. O. Hul'ko Z.M. Zhao, T. S. Yoon, Y.H. Xie, *Initial stage of InAs growth on Si (001) studied by high-resolution transmission electron microscopy*. J. Appl. Phys., 2005. **98**: 4.
132. N.N. Ledentsov R. Heitz, D. Bimberg, A.Yu. Egorov, M.V. Maximov, V.M. Ustinov, A.E. Zhukov, Zh.I. Alferov, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gosele, *Optical properties of InAs quantum dots in a Si matrix*. Physica E, 2000. **7**: 317-321.
133. P. Werner N. D. Zakharov, U. Gosele, R. Heitz and D. Bimberg, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, B. V. Volovik, Zh. I. Alferov, N. K. Polyakov, V. N. Petrov, V. A. Egorov, and G. E. Cirlin, *Structure and optical properties of Si/InAs/Si layers grown by molecular beam epitaxy on Si substrate*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**(19): 3.
134. N.K. Polyakov G.E. Cirlin, V.N. Petrov , V.A. Egorov, D.V. Denisov, B.V. Volovik, V.M. Ustinov, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, R. Heitz, D. Bimberg, N.D. Zakharov, P. Werner, U. Gosele, *Incorporation of InAs nanostructures in a silicon matrix: growth, structure and optical properties*. Materials Science and Engineering B, 2001. **80**: 108-111.
135. W. Kern and D. Puotinen, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. RCA Rev., 1970. **31**: 187-206.
136. W. Kern and C. A. Deckert, in *Thin Film Processes*, J. L. Vossen and W. Kern, Editor 1978, Academic Press: New York. p. 411.
137. P. R. Watson, M. A. Van Hove, and K. Hermann, in *BALSAC*, WWW Picture gallery.
138. J. Weaver, University of Illinois: Urbana-Champaign.
139. P.C. SHARMA, K.W. ALT, D.Y. YEH, D. WANG, and K.L. WANG, *Formation of Nanometer-Scale InAs Islands on Silicon*. Journal of Electronic Materials, Vol., 1999. **28**(5): 432.
140. J. Knall, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, and J.E. Greene, *Adsorption and desorption kinetics of In on Si(100)*. Surface Science, 1989. **209**(3): 314-334.
141. T.R. Ramachandran, A. Madhukar, I. Mukhametzhanov, R. Heitz, A. Kalburge, Q. Xie, and P. Chen, *Nature of Stranski-Krastanow growth of InAs on GaAs(001)*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1998. **16**(3): 1330-1333.
142. P. Chen, Q. Xie, A. Madhukar, Li Chen, and A. Konkar, *Mechanisms of strained island formation in molecular-beam epitaxy of InAs on GaAs(100)*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1994. **12**(4): 2568-2573.
143. M.J. Hytch. *GEOMETRIC PHASE ANALYSIS OF HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPE IMAGES*. in *Scanning Microscopy*. 1997. Chicago.
144. E.B. Graper, *Electron Beam Evaporation*. Handbook of Thin Film Process Technology, ed. S.I. Shah A.D. Glocker 1995, Bristol: Inst. of Phys.

145. A.L. Tchegotareva, J.L. Brebner, S. Roorda, and C.W. White, *Properties of InAs nanocrystals in silicon formed by sequential ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001. **175-177**: 187-192.
146. F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch, A. Kamarou, O. Milchanin, S. Grechnyi, . . . A. Ivaniukovich, *Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2008. **266**: 3557-3564.
147. S. Prucnal, M. Turek, A. Drozdziel, K. Pysznik, S.Q. Zhou, A. Kanjilal, . . . J. Zuk, *Formation of InAs quantum dots in silicon by sequential ion implantation and flash lamp annealing*. Appl Phys B, 2010. **101**: 315-319.
148. P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, *New Radiative Recombination Processes Involving Neutral Donors and Acceptors in Silicon and Germanium*. Phys. Rev., 1967. **161**(3): 711-729.
149. Jian-Jhin SHIU, Wei-Li CHEN, Der-Yuh LIN, Chu-Shou YANG, and Wu-Ching CHOU, *Photoluminescence Characterization of Type-II $Zn_{0.97}Mn_{0.03}Se/ZnSe_{0.92}Te_{0.08}$ Multiple-Quantum-Well Structures*. Jpn. J. Appl. Phys., 2007. **46**(4B): 2481–2485.
150. P. Boucaud, M. El Kurdi, and J. M. Hartmann, *Photoluminescence of a tensilely strained silicon quantum well on a relaxed SiGe buffer layer*. Appl. Phys. Lett., 2004. **85**(1): 46-48.
151. G. Bremond, A. Souifi, T. Benyattou, and D. Dutartre, *Photoluminescence and electrical characterization of SiGe/Si heterostructures grown by rapid thermal chemical vapour deposition*. Thin Solid Film, 1992. **222**,(1-2): 60-68.
152. S. Fukatsu, Y. Mera, M. Inoue, K. Maeda, H. Akiyama, and H. Sakaki, *Time-resolved D-band luminescence in strain-relieved SiGe/Si*. Appl. Phys. Lett. , 1996. **68**(14): 1889-1891.
153. N. A. Drozdov, A. A. Patrin, and V. D. Tkachev, *On the nature of the dislocation luminescence in silicon*. Physica status solidi B, 1977. **83**(2): K137–K139.
154. R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Weber, K.-H. Kfisters, and H. Alexander, *Dislocation-Related Photoluminescence in Silicon*. Appl. Phys. A, 1985. **36**: 1-13.
155. R. Sauer, H. Alexander, and Ch. Kisielowski-Kemmerich, *Structural features in the photoluminescence from widely dissociated straight partial dislocations in silicon*. Materials Science Forum, 1986. **10-12**: 763-768.
156. J. Weber and M.I. Alonso. *Defect control in semiconductors*. in *International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors*. 1989. Yokohama, Japan.
157. Alexander A. Shklayev, Andrei V. Gorbunov, and Masakazu Ichikawa. *Excitation-dependent Blue Shift of Photoluminescence Peak in 1.5-1.6 μ m Wavelength Region from Dislocation-rich Si Layers*. in *Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*. 2010. Novosibirsk, Russia.
158. D.J. Dunstan and F. Boulitrop, *Photoluminescence in hydrogenated amorphous silicon*. Physical Review B, 1984. **30**(10): 5945-5957.

Liste des figures

Figure I.2.1: Maille élémentaire (a) et structure de bandes électroniques (b) du Si [9].	14
Figure I.2.2 : Energie de gap de différents SCs en fonction de leurs paramètres de maille a.	15
Figure I.2.3 : Maille élémentaire (a) et structure de bandes électroniques (b) de l'InGaAs [9].	16
Figure I.2.4 : Diagrammes représentant les trois types d'offset de bandes: type I (a), type II (b) et type III (c).	17
Figure I.2.5 : Cas possibles d'alignement dans une hétérostructure InGaAs/Si.	18
Figure I.2.6 : Affinité χ , travail d'extraction W et énergie d'ionisation E_i dans un SC (a). Structure de bande de deux SCs séparés (b) et formant une hétérostructure (c).	19
Figure I.2.7 : (a) Variation du potentiel total dans une structure Si/Ge(contraint); la ligne en pointillée représente le potentiel correspondant dans les matériaux massifs. (b) Alignement des bandes de conduction et de valence à partir de ΔV et des calculs dans les matériaux massifs.	20
Figure I.2.8 : Schéma complet des étapes de calcul d'un super-réseau avec correction GW.	22
Figure I.2.9: Structure de bandes calculée par DFT-LDA du Si, de l'InAs et du SiO ₂ β -cristobalite d'après le travail de J. Even et P.Y. Prodhomme [27, 28]. La correction GW est rajoutée sous forme de point rouge pour des valeurs de k remarquable.	23
Figure I.2.10 : Dispersion et densité d'états de la structure InAs/Si(d'après le travail de J. Even).	24
Figure I.2.11 : Recouvrement des fonctions d'ondes dans le sodium métallique [10].	25
Figure I.2.12 : Dispersions du GaAs calculées avec différents types d'orbitales.	26
Figure I.2.13 : Structures de bandes du Si et de l'InAs calculées avec la méthode des liaisons fortes (d'après le travail de J.M. Jancu).	26
Figure I.2.14 : Dispersion et absorption des structures InAs/Si (a) et InAs/Si/SiO ₂ (b) (d'après le travail de J.M. Jancu) [38]. (A noter que pour les fines couches de Si, comme dans (b), les performances optiques sont améliorées.	27
Figure I.2.15: Eg et alignements de bandes dans le cas de l'hétérostructure In _{1-x} Ga _x As/Si, d'après les calculs par la méthode des liaisons fortes.	28
Figure I.2.16 : Alignement des bandes et absorption de la structure In _{0,7} Ga _{0,3} As/Si/SiO ₂ .	28
Figure I.2.17 : Alignement des bandes dans le cas d'une structure simple Si/In _{0,7} Ga _{0,3} As/Si et d'une structure optimisée SiO ₂ /Si(2nm)/In _{0,7} Ga _{0,3} As/Si(2nm)/SiO ₂ .	29
Figure I.3.1: Dislocations dans une couche de GaAs épitaxiée sur du Si(100)[43].	31
Figure I.3.2: Parois d'inversion dans un SC III-V épitaxié sur une surface idéale de Si (a) et sur une surface de Si présentant des marches atomiques (b).	32
Figure I.3.3 : Fissures dans du GaAs épitaxié sur Si causées par le désaccord thermique [47].	33
Figure I.3.4 : Images TEM de l'InGaAs épitaxié sur Si et oxydé à l'air (a), et protégée par l'encapsulation avec du Si amorphe (b).	33
Figure I.4.1: Exemples d'accommodation des contraintes à travers la surface libre d'une BQ (a), et d'un nanofil (b).	35
Figure I.4.2: Image MEB d'un substrat Si structuré par gravure (a), cross-section MET d'une couche GaAs épitaxiée sur Ge/SixGe1-x/Si-structuré (b) [60] et images MEB d'un autre substrat de Si structuré avant (c) et après (b) croissance d'une structure GaAs/InAs/GaAs [61].	37
Figure I.4.3 : Répulsions d'une dislocation par un super-réseau.	38
Figure I.4.4 : Etapes de la fabrication du GOI.	39
Figure I.4.5 : Etapes du processus de collage direct de substrat.	40
Figure I.4.6 : Les 5 étapes du processus de report Smart CutTM.	41

Figure I.5.1 : Structure visée dans le projet BIQUINIS.	42
Figure I.5.2 : Microdisque $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ gravé par lithographie par V.Calvo et al. au CEA-Leti (travail non publié, voir [80] des mêmes auteurs) et schéma du démonstrateur visé.	43
Figure I.5.3 : Schémas et image TEM [38] d'un substrat SOI standard aminci par oxydation thermique. .	44
Figure I.5.4 : Schéma simplifié des étapes pré-croissance des BQs d'In(Ga)As.	44
Figure I.5.5 : Schéma simplifié des étapes post-croissance des BQs d'In(Ga)As.	45
Figure II.2.1: Différentes techniques de fabrication de BQs : (a) épitaxie directe, (b) gravure lithographique de PQ, (c) épitaxie sur substrat structuré, (d) précipitation dans un substrat dopé après recuit, (e) confinement par modulation mécanique du gap et (f) épitaxie sur substrat à haut indice.	49
Figure II.3.1: Exemple d'épitaxie de deux cristaux ayant le même type de réseau (cubique à faces centrées) (a), et ayant deux structures différentes (cubique pour l'un et hexagonale pour l'autre)(b).	51
Figure II.3.2: Les trois modes de croissance : Frank-Van der Merwe F-VdM (a), Volmer-Weber VW (b) et Stranski-Krastanov SK. (c).	51
Figure II.3.3: Les différents mécanismes microscopiques se produisant à la surface pendant la croissance(a) et le cristal de Kossel [92] avec trois types de face (b).	53
Figure II.3.4: Schématisation des notions de surfaces de diffusion et de capture.	55
Figure II.3.5: Le recouvrement θ en fonction du nombre de couches déposées montrant différents modes de croissance.	56
Figure II.3.6: Processus fictif [106, 107] imaginé pour établir la relation liant les énergies de surface et d'interface.	58
Figure II.3.7: Condensation d'un cristal en fonction du coefficient de mouillage Φ (a) et forme générale du germe utilisé dans notre étude (b).	59
Figure II.4.1: Le réacteur d'épitaxie RIBER2300 (R2) et l'ensemble UHV de l'INL sur lequel a été réalisé ce travail.	62
Figure II.4.2: Schéma du système RHEED et principe de la diffraction de surface.	64
Figure II.4.3: Diagramme RHEED d'une surface amorphe (a), polycristalline (b) [117], monocristalline lisse suivant [100] (c) et monocristalline rugueuse (d) suivant [100].	65
Figure II.4.4: Oscillation de l'intensité de la tache spéculaire due à la variation de la rugosité durant la formation d'une monocouche.	66
Figure II.4.5: Principe de la méthode de mesure du temps d'apparition d'une tache de Bragg.	67
Figure II.5.1: Trois études de H_{3D} en fonction de T_C pour différents rapports V/III (PEF) [123-129].	70
Figure II.5.2: BQ d'InAs/Si triangulaire (a) et en dôme (b) [131]. Solution solide d'InAsSi après recuit de BQs d'InAs encapsulées dans du Si (c) et PL correspondante (d) [132-134].	71
Figure III.2.1: Schéma de la surface de Si(100) non reconstruite (a), présentant une reconstruction (2x1)(b) [137], et image réelle STM de deux terrasses successives du Si(001) présentant des reconstructions orientées à 90° [138] (c).	77
Figure III.2.2: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface Si(001) reconstruite (2x1) obtenue après RCA.	77
Figure III.2.3: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS1.	78
Figure III.2.4: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS2.	79
Figure III.2.5: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS2*.	79
Figure III.2.6: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de Si(001) obtenue après TS3.	80

Figure III.2.7: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110], (b) d'une surface de SOI aminci à 11 nm, obtenue après TS3.	82
Figure III.2.8: Image AFM (a) et diagramme RHEED selon [110] (b) d'une surface de SOI aminci à 11 nm, obtenue après TS4.	83
Figure III.3.1: Densité des îlots (a), diamètre moyen '■' et hauteur moyenne '●' (b) en fonction de l'épaisseur d'InAs déposé.....	85
Figure III.3.2: Image AFM (a) et distribution des hauteurs des îlots (b) pour un échantillon de 0,2MC d'épaisseur nominal d'InAs déposé.....	86
Figure III.3.3: Image AFM (a) et distribution des hauteurs des îlots (b) pour un échantillon de 1MC d'épaisseur nominal d'InAs déposé.....	86
Figure III.3.4: Image MEB d'échantillon à 3MC (a) et à 7MC d'épaisseur nominale d'InAs déposé.....	87
Figure III.3.5: Image AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (a) et de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) prise sur un échantillon $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ de 2MC d'épaisseur nominale de matière déposée.....	88
Figure III.3.6: Image AFM (a) et spectre RBS (b) d'un échantillon d'InAs épitaxié à $T_c=530^\circ\text{C}$ (dépôt de 10 MC).....	89
Figure III.3.7: Epaisseur critique H_{3D} pour l'InAs/Si en fonction de la température de croissance T_c	90
Figure III.3.8: Densité des îlots d'InAs (en îlots par cm^2) en fonction de la température de croissance T_c	91
Figure III.3.9: Images AFM d'îlots d'InAs épitaxiés à différentes températures de croissance.....	92
Figure III.3.10: Evolution de H_{3D} (a) et de la densité des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (b) en fonction de T_c (rapport $V/\text{III}=20$) pour différentes teneurs en Ga.....	92
Figure III.3.11: Images AFM des îlots d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ épitaxiés à différentes températures de croissance. ..	93
Figure III.3.12: H_{3D} en fonction du rapport V/III pour InAs/Si ($T_c = 350^\circ\text{C}$).....	94
Figure III.3.13: Images AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ d'îlots d'InAs épitaxiés pour des rapports V/III de 20 (a) 10 (b) 5 (c) et 3 (d). $T_c=350^\circ\text{C}$	94
Figure III.3.14: Densité et diamètre moyen des îlots d'InAs en fonction du rapport V/III . $T_c=350^\circ\text{C}$	95
Figure III.3.15: H_{3D} en fonction du rapport V/III pour différentes teneurs x en Ga dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ à $T_c=450^\circ\text{C}$	96
Figure III.3.16: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d'InAs pour différentes températures de croissance. Le rapport V/III est égal à 20.	97
Figure III.3.17: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d'InAs pour différents rapports V/III . $T_c=400^\circ\text{C}$	97
Figure III.3.18: H_{3D} en fonction de la teneur x en Ga dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour : (a) différentes T_c (à $V/\text{III}=20$) et (b) différents rapports V/III (à $T_c=450^\circ\text{C}$).....	98
Figure III.3.19: Evolution de $\Delta a/a$ avec le temps de croissance d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ pour différentes teneurs en Ga. $T_c=400^\circ\text{C}$, rapport $V/\text{III}=20$	99
Figure III.3.20: Image TEM en coupe transversale (a) et transformée de Fourier (b) d'un îlot d'InAs épitaxié dans les conditions standard ($T_c=420^\circ\text{C}$, $V/\text{III}=20$).	100
Figure III.3.21: Maclage (flèches jaunes) et dislocations (flèches rouges) dans un petit îlot d'InAs (diamètre égal à 5 nm) épitaxié à basse T_c (a) et dans un îlot plus grand (diamètre égal à 16 nm) épitaxié à haute T_c (b).	100
Figure III.3.22: Images TEM montrant des îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ avec des teneurs x en Ga de : $x=10\%$ (a et b), $x=20\%$ (c et d), $x=30\%$ (e et f), $x=40\%$ (g et h), $x=50\%$ (i et j), épitaxiés dans des conditions standard ($T_c=350^\circ\text{C}$, rapport $V/\text{III}=20$) et encapsulés par du Si: a à 250°C	103
Figure III.3.23: Evaluation de la composition à travers une couche de mouillage (L1) et à travers deux îlots (L2 et L3) de l'échantillon d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ par mesures HAADF-STEM.	104
Figure III.3.24: Image TEM des îlots d' $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ épitaxiés à HT (500°C et rapport $V/\text{III}=20$), montrant leur dispersion en taille.	105

Figure III.3.25: Images TEM : (a) d'un îlot d' $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ sans défaut structural de relaxation plastique ($D=5\text{ nm}$), (b) d'un îlot d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ avec une dislocation (flèche rouge) ($D=15\text{ nm}$). L'échantillon a été épitaxié à : $T_c=500^\circ\text{C}$, rapport $V/\text{III}=20$.	105
Figure III.3.26: Analyse GPA de l'îlot relaxé élastiquement (voir figure précédente) suivant les déformations E_{xx} (a) et E_{yy} (b).	106
Figure IV.2.1 : Schéma de l'unité principale de l'évaporateur du canon à électrons (modifié a partir de [144]).	114
Figure IV.2.2: Photo de l'évaporateur avant son installation dans la chambre d'épitaxie.	114
Figure IV.2.3: Photo et schéma de la position relative de l'évaporateur dans la chambre d'épitaxie. Dans le cercle rouge nous retrouvons une grande quantité d'éléments III, l'écoulement de cette matière est schématisé par les flèches rouges.	115
Figure IV.2.4: Diagrammes RHEED observés à des intervalles de 1/10 secondes montrant la perturbation induite par le fonctionnement du canon à électrons.	116
Figure IV.2.5: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, encapsulés par du Si à $T_c=400^\circ\text{C}$, avec $x=10$ (a), $x=20$ (b) et $x=50$ (c).	117
Figure IV.2.6: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si à T_c : (a) avant et (b) après un recuit rapide RTA à 600°C .	118
Figure IV.2.7: Images TEM montrant des îlots d' InAs (fabriqués à 350°C) et encapsulés par du Si (épaisseur de 50 nm) d'abord à T_c (20 nm) puis avec une rampe de température allant de 350°C à 600°C (30 nm). Les îlots d' InAs « flottent » dans la matrice de Si cristallin.	119
Figure IV.2.8: Images HRTEM de différents îlots d' InAs « flottants ».	120
Figure IV.2.9: Représentation schématisée du mécanisme imaginé pour rendre compte du « flottement » des îlots d' InAs dans la couche de Si.	121
Figure IV.2.10: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ encapsulés par du Si amorphe.	122
Figure IV.2.11: Images TEM d'îlots d' $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$ encapsulés par du Si amorphe et révélant leur forme pyramidale.	122
Figure IV.3.1: Etude de la photoluminescence en fonction de la température, reportée de [123] (a), et en fonction de la température (b) et de la puissance d'excitation (c), reportée de [124].	124
Figure IV.3.2: Comparaison de la PL d'un échantillon de BQs avec celle de deux échantillons référence (a), étude en fonction de la puissance d'excitation de la bande à 1 eV (b) et comparaison entre le déclin de PL de la bande à 1 eV et celui du Si [132].	125
Figure IV.3.3: (I): Etude TEM en coupe transverse (a), en vue plane de l'échantillon typique décrit dans la référence de 1998 (b), et diffraction de la région notée SAD (Selected Area Diffraction) (c) [133]. (II) : Etude HRTEM en coupe transverse d'une zone 'B' de (I). Un ordre 2×1 entre InAs et Si est montré. (III) : Etude HRTEM en vue plane d'une zone 'B' de (I). Un ordre 3×1 entre InAs et Si est montré.	125
Figure IV.3.4: (a) : Etude en fonction de la température du signal de PL obtenu sur des nanocristaux d' InAs/Si élaborés par implantation ionique [145]. (b) : Comparaison entre la PL d'un échantillon recuit à haute température (2) et celle d'un échantillon non recuit (1) [146].	126
Figure IV.3.5: Spectre Raman et spectre de PL d'échantillons d' InAs/Si recuits à différentes températures par FLA (Flash Lamp Annealing) [147].	128
Figure IV.3.6: Image TEM d'un îlot d' InAs encapsulé avec du silicium amorphe dans un réacteur PCVD (conditions de croissance de l' InAs : $e = 3\text{ MC}$, $T_c = 400^\circ\text{C}$, $V/\text{III} = 20$).	129
Figure IV.3.7 : Etude de la PL en fonction de la puissance d'excitation d'un échantillon d' InAs/Si élaboré à l'INL avant ce travail.	130
Figure IV.3.8: Spectres de photoluminescence de deux substrats différents de silicium pris au hasard dans le même stock utilisé pour nos études de croissance.	131
Figure IV.3.9: Spectres de photoluminescence engendrés par des défauts dans le silicium mesurés sur : (a) un échantillon d'îlots encapsulés, et (b) un substrat de SOI aminci.	132

Figure IV.3.10: Spectres de photoluminescence d'un substrat de silicium avec une couche déposée de silicium amorphe (60nm).....	133
Figure IV.3.11: Représentation en coupe transverse de la structure des échantillons comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).	135
Figure IV.3.12: Spectres de photoluminescence d'échantillons comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).	135
Figure IV.3.13: Spectre de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation de l'échantillon comportant un plan d'îlots d' $\text{In}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ encapsulés par du Si cristallin d'abord à Tc (20 nm) puis avec une rampe de température 400-600°C (30nm).....	136
Figure IV.3.14: Schéma du banc de spectroscopie de photocourant et d'un échantillon typique.	138
Figure IV.3.15: Représentation en coupe transverse de la structure dédiée aux mesures de photocourant.	139
Figure IV.3.16: Mesures du courant en fonction de la tension I(V) en obscurité entre deux électrodes voisines sur l'échantillon et la référence dédiée au photocourant.	140
Figure IV.3.17: Comparaison entre le photocourant d'une structure contenant des BQs d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ et celui d'un échantillon référence.	140
Figure IV.3.18: Spectres lissés de photocourant d'un échantillon d' $\text{In}_{0,65}\text{Ga}_{0,35}\text{As}$ et de sa référence.....	141

Liste des tableaux

Tableau I.2.1 : a , E_g et λ pour différentes compositions $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ à 300K.....	15
Tableau I.2.2 : Comparaison des valeurs corrigées GW des gaps du Si (indirect), InAs et SiO_2 aux valeurs trouvées expérimentalement.	23
Tableau I.2.3 : Comparaison de quelques résultats calculés par la méthode des liaisons fortes à ceux mesurés expérimentalement pour le Si et l'InAs à une température théorique de 0K.....	27
Tableau I.3.1: Désaccord de paramètre de maille pour quelques composés III-V avec le Si.....	30
Tableau II.5.1: Energies d'activation de l'In/Si, de l'In/As/Si et de l'In/As/Si sous flux d' As_2 d'après [122]	69
Tableau III.2.1: Récapitulatif des différents traitements étudiés.	81
Tableau III.3.1: Valeurs de la densité, de la hauteur moyenne et du diamètre moyen d'îlots d' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ obtenus par des dépôts de 2MC d'épaisseur nominale de matière déposée.	88